ATKINS
Físico-Química

Sétima Edição **Volume 3**

Peter Atkins
Professor de Química, Universidade de Oxford
Fellow do Lincoln College, Oxford

Julio de Paula
Professor de Química, Haverford College, Haverford, Pensilvânia, EUA

Tradução

Edilson Clemente da Silva, D.Sc.
Professor adjunto do Departamento de Físico-Química - UFRJ

Márcio José Estillac de Mello Cardoso, D.Sc.
Professor adjunto do Departamento de Físico-Química - UFRJ

Oswaldo Esteves Barcia, D.Sc.
Professor adjunto do Departamento de Físico-Química - UFRJ

Prefácio para o estudante

Bem-vindo ao estudo da físico-química, o assunto que fundamenta toda a química e, de forma crescente, a biologia, a engenharia e a medicina. Através dos três volumes em que o assunto foi dividido, você terá uma introdução para o extenso número de tópicos que constituem a físico-química. Não se espera que você estude (ou pelo menos é improvável que o faça com profundidade) tudo que está presente nos três volumes, mas em sua carreira futura você poderá utilizar este livro como uma referência útil para os tópicos que não foram cobertos, bem como para aqueles que o foram.

Nós temos de ser honestos: a matemática é intrínseca à físico-química e técnicas matemáticas sofisticadas têm de ser utilizadas, pois elas fundamentam a química moderna. Entretanto, nós nos esforçamos ao máximo para fazer com que o conteúdo matemático deste texto fosse tão acessível e interessante quanto possível. Neste sentido, adotamos duas estratégias. Primeira, o texto é fartamente ilustrado, de modo a fazer com que você possa absorver os aspectos qualitativos de um conceito pictoricamente. Segunda, tivemos uma grande preocupação em descrever por que uma determinada passagem matemática está sendo feita e, quando apropriado, em interpretar as equações fisicamente. Você encontrará muitas das deduções nas seções chamadas *Justificativas*. Estas *Justificativas* fazem com que você possa ler um tópico do princípio ao fim sem precisar se deter inicialmente em muitos detalhes. Ao final, uma vez que você tenha uma visão geral do que está sendo tratado, poderá então voltar para os detalhes da dedução. Como as *Justificativas* estão localizadas fora do texto principal, elas são uma forma conveniente de se fazer uma revisão para as provas. Alguns de vocês podem ser tentados a pular completamente estas seções. Entretanto, elas foram incluídas para tornar o texto o mais completo e rigoroso possível. Siga os conselhos de seu professor; é ele quem vai indicar como este texto deve ser utilizado. Ao longo do texto, você encontrará pequenas notas que têm o intuito de indicar que parte da matemática está sendo utilizada. No final de cada volume, nas seções intituladas *Revisão*, você encontrará um breve resumo do que está ressaltado nestas notas.

Ao longo do texto você encontrará numerosos *Exemplos* que fornecem os aspectos práticos da teoria que está sendo apresentada. Em cada exemplo, há uma seção chamada *Método*, que sugere como o problema deve ser encadeado e que condensa toda a informação de que você necessita para resolvê-lo. Logo após o exemplo, haverá um *Exercício proposto*, de modo que você possa testar sua compreensão imediatamente após ter trabalhado no exemplo. Você também encontrará várias seções denominadas *Ilustrações*. Nestas seções, existem pequenos exemplos mostrando, de modo sucinto, como um conceito ou uma equação é usada. Estas seções são imediatamente seguidas por um *Exercício proposto*.

Ao final de cada capítulo, você encontrará uma lista dos *Conceitos importantes*, particularmente útil para uma revisão. Nós apresentamos nesta lista todos os novos termos que foram definidos ao longo do capítulo, de modo que esta seção pode ser vista como um glossário de conceitos importantes. Nesta seção também foram incluídas as equações mais importantes. Porém, nós não recomendamos que você memorize estas equações: é muito melhor saber deduzir uma equação do que simplesmente memorizá-la.

Chamamos sua atenção para o site deste livro na internet www.oup.com/pchem7. Neste endereço você encontrará muitas informações adicionais (em inglês), tal como endereços para fontes de dados e informações complementares sobre tópicos selecionados. Um dos componentes mais importantes do site é a seção que chamamos, no livro, *Gráficos vivos*, acessíveis sob a designação de *Living Graphs*. Estes são versões dinâmicas dos gráficos marcados com o ícone no texto. Através deles você poderá explorar o que acontece quando muda os parâmetros em uma equação.

A físico-química é um assunto que exige dedicação, mas o seu estudo o fará sentir-se recompensado. Toda a base da química reside na físico-química e a sua importância tem crescido à medida que os métodos de análise e computacionais utilizados em química ficam mais sofisticados. Nós desejamos que você alcance sucesso com seus estudos e esperamos que ache que eles valeram a pena.

Oxford P.W.A.
Haverford J.de P.

Prefácio para o professor

Como tem sido o hábito de todas as edições anteriores deste livro (dividido na edição brasileira em 3 volumes), esta edição foi revisada substancialmente a partir da sua antecessora. Nós tentamos tornar o texto mais acessível, mas tivemos o cuidado de fazer isto mantendo o seu rigor e a sua extensão. Ao mesmo tempo, nós procuramos modernizar o seu conteúdo e levar em conta as ferramentas eletrônicas que se tornaram uma parte essencial do ensino.

O nosso objetivo foi torná-lo mais flexível. O assunto ainda é dividido em três partes, cada uma delas correspondendo a um volume, mas diversos tópicos foram deslocados entre os capítulos e estes foram reorganizados. Há uma discussão infindável na comunidade físico-química sobre a escolha de se o primeiro enfoque deve ser "quântico" ou "termodinâmico". Um dos objetivos estratégicos desta revisão é fazer com que seja possível trabalhar o texto de várias maneiras. Para ajudar o professor a desenvolver o assunto destes três volumes, nós sugerimos duas seqüências ao término deste Prefácio. Cursos menos estruturados, que estejam centrados em tópicos curtos, poderão usar um ou mais de um dos três volumes, de acordo com os assuntos a serem abordados.

O tratamento relativo aos tópicos modernos foi aumentado e chamamos a atenção para a ênfase que, agora, a biofísica química está recebendo. A importância da biofísica química fica clara ao longo dos três volumes pelos numerosos *Boxes* que foram incluídos nesta edição, enfatizando a aplicação da físico-química aos fenômenos biológicos. Entretanto, a físico-química não é somente um assunto que dá suporte à biologia; ela é essencial à engenharia química, à ciência de materiais, à ciência ambiental e ao resto da química. Portanto, nós também dedicamos atenção às aplicações nestas áreas. O uso de *Boxes* para manter estas aplicações fora da exposição principal do próprio texto é uma parte de nossa estratégia para tornar o texto mais flexível. Cada *Boxe* tem duas *Questões para discussão*, que permitem que o entendimento do assunto seja testado e fixado, e uma lista de referências que apresenta a *Bibliografia recomendada.*

Não há como negar que a físico-química é um assunto que envolve matemática, mas a maneira como a matemática é utilizada é uma preocupação crucial. O nível de competência matemática dos estudantes é uma preocupação perene mas crescente. Nós optamos por um tratamento mais acessível da matemática e, neste sentido, adotamos várias estratégias para ajudar os estudantes. Primeiro, procurou-se fazer um texto que atraísse os leitores, de modo que o uso da matemática fosse incentivado e interpretado fisicamente. Como na sexta edição, nós continuamos a colocar as deduções fundamentais nas *Justificativas*. A idéia aqui é a de que o estudante possa ter uma visão global de um determinado assunto antes de se deter nas deduções; as deduções mais elaboradas podem ser ignoradas, mas estão presentes como referência. As *Justificativas* estão prontamente disponíveis para uma revisão ou para serem apresentadas em aulas. Em resumo, elas são um componente da flexibilidade deste texto, pois o seu uso permite adequar o nível do texto às necessidades do curso. Outra característica deste texto em termos da matemática é o uso de pequenas notas que lembram ao estudante qual o tópico fundamental da matemática que está sendo utilizado em uma dedução. Um resumo dos tópicos de matemática que são ressaltados nas notas pode ser encontrado nas seções chamadas *Revisão* ao término de cada volume.

Usuários de edições anteriores verão que houve mudanças na ordem de apresentação dos tópicos. A teoria cinética dos gases é tratada agora em um único lugar, onde o movimento molecular é introduzido (Capítulo 24, Volume 3). Um capítulo novo de Estado Sólido (Capítulo 23, Volume 2) reúne em um único lugar muito do material que estava anteriormente espalhado. Além disso, introduziu-se neste capítulo uma discussão das propriedades mecânicas e elétricas para fazer uma ponte com os cursos de ciência dos materiais. O capítulo antigo, e raramente usado, sobre propriedades elétricas e magnéticas foi reorganizado e é apresentado como um capítulo sobre Interações Moleculares (Capítulo 21, Volume 2). As incorporações mais importantes para outras partes do texto são o fortalecimento da teoria quântica, a introdução da teoria de perturbação dependente do tempo, como um modo de unificar a apresentação da espectroscopia, e a inclusão de uma discussão do mecanismo de reações de transferência de elétrons (a teoria de Marcus). Foram agilizados alguns dos aspectos mais clássicos da termodinâmica e de suas aplicações.

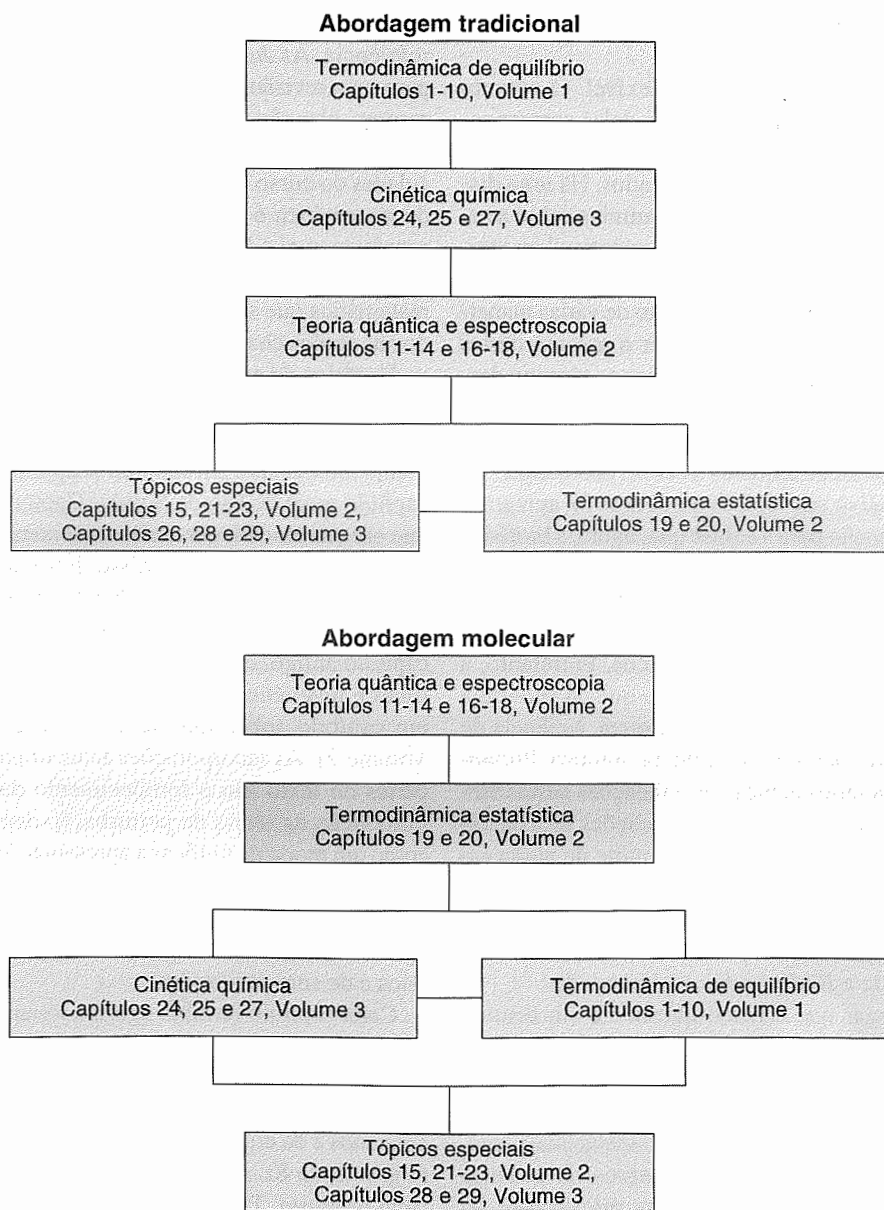
Cada capítulo termina agora com um glossário de *Conceitos importantes* e das principais equações. Nós esperamos que esta inovação seja considerada como uma ajuda para o estudo, em lugar de uma ajuda para memorização de conceitos e de equações. Cada capítulo apresenta um número grande de *Exemplos*, cada um deles seguido por um *Exercício proposto*. Também há numerosas seções denominadas

Ilustrações, que são pequenos exemplos de como um conceito ou uma equação é usada. Todos estes elementos são numerados, e assim se pode fazer referência a eles facilmente. Como sempre, há numerosos *Exercícios* no final de cada capítulo, assim como *Problemas* mais exigentes. A inovação nesta edição é que a seção de *Exercícios* começa com algumas *Questões teóricas*. Estas questões têm como objetivo promover uma discussão mais extensa e mais aprofundada do assunto do capítulo. Os *Problemas* também foram desdobrados pela inclusão de uma categoria nova chamada de *Aplicações*.

Mídias eletrônicas são agora uma parte intrínseca da pedagogia. Esta edição está intimamente integrada com o site da internet www.oup.com/pchem7 (em inglês). Neste endereço você encontrará:

- Todos os desenhos do texto, para uso em aulas.
- *Gráficos vivos*: versão dinâmica de todos os gráficos apresentados no texto com o ícone ( ).
- Endereços da internet para fontes de dados e outras conexões.

Pequenas notas através de todo o texto alertam o estudante para conexões úteis que podem ser encontradas no endereço deste texto na internet. Em resumo, o site correspondente a este livro é uma tentativa de enriquecer o texto e fornecer recursos dinâmicos.

Oxford P.W.A.
Haverford J.de P.

Agradecimentos

Um assunto tão extenso quanto o que é coberto pelos três volumes não poderia ter sido escrito sem uma contribuição significativa de várias pessoas. Nós gostaríamos de reiterar os nossos agradecimentos às centenas de pessoas que contribuíram para as seis primeiras edições. Além disso, nós temos de agradecer a muitos novos e velhos amigos por suas contribuições para esta edição. Entre eles, queremos agradecer em primeiro lugar a Valerie Walters, Haverford College, que leu com grande atenção todas as provas e que fez vários e valiosos comentários. Nossos agradecimentos calorosos também se dirigem para Charles Trapp, Carmen Giunta e Hideaki Chihara, Osaka, pelos numerosos comentários, todos altamente relevantes.

Nós também queremos agradecer aos colegas cujos nomes estão escritos a seguir. Algumas destas pessoas fizeram comentários, com base na sexta edição, que nos permitiram melhorar esta nova edição, e outros foram responsáveis pela revisão dos capítulos desta edição.

Warren Beck, Michigan State University
Dor Ben-Amotz, Purdue University
Isaac Bersuker, The University of Texas at Austin
Michael Blandamer, University of Leicester
Roland Böhmer, University of Mainz
Eric Borguet, University of Pittsburgh
Peter Budd, University of Manchester
David Cadenhead, University of Buffalo
Mark Dadmun, The University of Tennessee
Robert Dunbar, Case Western Reserve University
Thomas Engel, University of Washington
Paul Fletcher, University of Hull
Deborah Glover-Fischer, North Carolina Wesleyan College
James Goll, West Virginia University
Edward Grant, Purdue University
Susan Green, St. Olaf College
Arthur Halpern, Indiana State University
Judith Howard, University of Durham
Thomas J. Murphy, University of Maryland
Graham Jackson, University of Cape Town
Evguenii Kozliak, University of North Dakota
Matthew Kubasik, Fairfield University
Barbara Lawrence, Eastern Illinois University
Lawrence Lohr, University of Michigan
Peter Lykos, Illinois Institute of Technology
David Metcalf, University of Virginia
Gerald Morine, Bemidji State University
Gareth Morris, University of Manchester
Richard Moss, University of Southampton
Thomas Murphy, University of Maryland
Dwight Myers, East Central University
Breandán Ò Cochláin, National University of Ireland, Galway
John Parker, Heriot-Watt University
Dvora Perahia, Clemson University
Sanford Safron, Florida State University
Hans Sillescu, University of Mainz
Kathy Singfield, Saint Mary's University
Durwin Striplin, Davidson College
Göran Sundholm, Helsinki University of Technology
Peter Thistlethwaite University of Melbourne
Alexander van Hook, University of Tennessee, Knoxville
Michael Wagner, George Washington University
Robert Wyatt, University of Texas at Austin
Nancy Xu, Old Dominion University
Lucy Ziurys, University of Arizona

Gostaríamos também de agradecer à Oxford University Press e a W.H. Freeman & Co. por seus conselhos, assistência e encorajamento constantes. Os autores não poderiam desejar um ambiente de publicação mais propício.

Agradecimentos pelo uso de material protegido por direitos autorais

Agradecemos vivamente a permissão de utilização e reprodução de tabelas de dados e de trechos de trabalhos como se segue: Butterworths (Volume 3: 28.1, 28.2 [© 1964]), Professor J.G. Calvert (Volume 2: 17.1 [© 1966]), Dr. J. Emsley (Volume 2: 13.4 [© 1989]), Chapman and Hall (Volume 2: 16.3 [© 1975], Volume 1: 2.5, 9.1 [© 1986]), CRC Press (Volume 1: 1.4, 9.1, 10.2, 10.7, Volume 2: 14.3, 22.1 [© 1979]), Dover Publications Inc. (Volume 2: 12.2 [© 1965]), Elsevier Scientific Publishing Company (Volume 2: 22.1 [© 1978]), McGraw Hill Book Company (Volume 1: 1.4, 1.5, 2.3, 3.1, 3.7, 4.1, Volume 2: 13.4, 16.2, 22.2, Volume 3: 24.3, 24.7 [© 1975], Volume 1: 5.2 [© 1961], Volume 3: 25.1, 25.2 [© 1965], Volume 1: 3.7 [© 1968]), National Bureau of Standards (Volume 1: 2.5, 2.6 [© 1982]), Dr. J. Nicholas (Volume 3: 25.1, 25.2, 25.4 [© 1976]), Oxford University Press (Volume 3: 25.1, 25.2, 25.4 [© 1975], Volume 3: 28.2, 28.3, 28.4 [© 1974]), Pergamon Press Ltd (Volume 2: 22.3 [© 1961]), Prentice Hall Inc. (Volume 2: 23.1, 23.3 [© 1971]), John Wiley and Sons Inc. (Volume 1: 7.1 [© 1975], Volume 2: 21.6 [© 1954], 22.25 [© 1961]). A fonte do material está citada ao pé de cada tabela.

Agradecemos a permissão das seguintes pessoas e instituições: NMR spectroscopy, John Wiley and Sons Ltd, Professor H. Günther (Volume 2: 18.7), Professor G. Ehrlich (Volume 3: 28.29), Dr. J. Evans (Volume 2: 21.17), Dr. A.J. Forty (Volume 3: 28.4), Dr. J. Foster (Volume 2: ilustração no Boxe 12.1), Professor H. Ibach (Volume 3: 28.9), Professor M. Karplus (Volume 3: 27.23 e 27.24), Professor D.A. King (Volume 3: 28.26), Dr. G. Morris (Volume 2: 18.32 e 18.46), Dr. A.H. Narten (Volume 2: 21.27), Oxford University Press (Volume 3: 28.4 e 28.5), Professor C.F. Quaite (Volume 2: ilustração no Boxe 12.1), Professor M.W. Roberts (Volume 3: 28.8 e 28.11), Dr. H.M. Rosenberg (Volume 3: 28.5), Professor G.A. Somorjai (Volume 3: 28.14 e 28.17), Dr. A. Stevens (Volume 2: 23.17), Professor A.H. Zewail (Volume 3: ilustração no Boxe 27.1).

Sumário geral

Volume 1

Volume 2

Volume 3

SUMÁRIO DESTE VOLUME

Lista dos boxes

Convenções

NOMES DAS GRANDEZAS

Uma **substância** é uma forma pura, distinta, de matéria.

A **quantidade de substância**, n (chamada de forma mais coloquial de "número de moles"), em uma amostra é dada em termos de **mol**: 1 mol é a quantidade de substância que contém um número de espécies (átomos, moléculas, íons ou outras entidades especificadas) igual ao número de átomos que existem em exatamente 12 g de carbono 12. Verifica-se experimentalmente que este número é aproximadamente $6{,}02 \times 10^{23}$ (veja a tabela com os valores das grandezas fundamentais para ter um valor mais preciso). Se uma amostra contém N entidades, a quantidade de substância que ela contém é $n = N/N_A$, onde N_A é o número de Avogadro: $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$. Observe que N_A é uma quantidade com unidades, não apenas um número.

Uma **propriedade extensiva** é uma propriedade que depende da quantidade de substância na amostra. Dois exemplos são a massa e o volume. Uma propriedade intensiva é uma propriedade que é independente da quantidade de substância na amostra. Exemplos são a temperatura, a densidade mássica (massa dividida pelo volume) e a pressão.

Uma **propriedade molar**, X_m, é o valor de uma propriedade extensiva, X, dividida pela quantidade de substância presente na amostra: $X_m = X/n$. Uma propriedade molar é intensiva. Um exemplo é o **volume molar**, V_m, o volume de uma amostra dividido pela quantidade de substância na amostra (o volume por mol). A única exceção que é feita à notação X_m é a **massa molar**, que é representada por M. A massa molar de um elemento é a massa por mol dos átomos do elemento. A massa molar de um composto molecular é a massa por mol de moléculas e a massa molar de um composto iônico é a massa por mol de fórmula unitária. A **fórmula unitária** de um composto iônico é um conjunto de íons que correspondem à fórmula química do composto; deste modo, a fórmula unitária do NaCl consiste em um íon Na^+ e um íon Cl^-. Os nomes *peso atômico* e *peso molecular* são ainda largamente usados no lugar de massa molar (freqüentemente as unidades são omitidas), mas eles não serão usados neste texto.

A **concentração molar** ("molaridade") de um soluto numa solução é a quantidade de substância do soluto dividida pelo volume da solução. A concentração molar é geralmente expressa em moles por litro (mol L^{-1} ou mol dm^{-3}; 1 L é idêntico a 1 dm^3). Uma solução onde a concentração molar do soluto é 1 mol L^{-1} é preparada dissolvendo-se 1 mol do soluto em solvente suficiente para preparar 1 L de solução. Tal solução normalmente é chamada solução "1 molar" e representada por 1 M. O termo **molalidade** refere-se à quantidade de substância do soluto dividida pela massa do solvente usada para preparar a solução. Sua unidade é moles do soluto por quilograma do solvente (mol kg^{-1}).

CONVENÇÕES DE NOTAÇÃO

Em todo o texto, exceto em poucos casos, são usadas as unidades do Sistema Internacional (unidades SI) e as recomendações da IUPAC. Estas convenções estão especificadas no "livro verde" *Quantities, units, and symbols in physical chemistry*, Blackwell Scientific, Oxford (1993).

A numeração padrão das equações é simbolizada por (*C.n*) onde *C* é o capítulo. Entretanto, [*C.n*] é usada para indicar uma definição e, quando a variável x deve ser interpretada como $x/x^\ominus$ (por exemplo, $p/p^\ominus$), onde $x^\ominus$ é o estado padrão, a numeração é {*C.n*}. Referências feitas dentro de um mesmo capítulo são representadas simplesmente por Eq. *n*. O índice r ligado ao número de uma equação indica que ela só se aplica a um processo reversível. O expoente ° no número de uma equação mostra que ela vale exclusivamente para sistemas ideais, como, por exemplo, gases perfeitos ou soluções ideais.

O símbolo $p^\ominus$ denota a pressão exata de 1 bar (10^5 Pa) e $b^\ominus$ indica exatamente 1 mol kg^{-1}.

Tratando-se de temperaturas, T é uma temperatura termodinâmica (por exemplo, na escala Kelvin) e θ a temperatura na escala Celsius.

Nos cálculos numéricos, a menos se especificado de outra forma, os zeros finais, por exemplo, 10, 100, 1000 etc., são significativos (isto é, os números interpretam-se como 10, com dois algarismos significativos, 100, com três etc.).

Parte 3

PROCESSOS

Este volume analisa os processos pelos quais ocorrem as transformações. Preparamos a base para a investigação das velocidades das reações químicas ao analisarmos o movimento das moléculas nos gases e nos líquidos. Depois, estabelecemos o significado preciso da velocidade de reação e estudamos como a velocidade global e o comportamento complexo de algumas reações podem ser expressos em termos de etapas elementares e de fenômenos em escala atômica que ocorrem quando moléculas colidem. A seguir, vemos a descrição dos fenômenos físicos e químicos característicos que ocorrem nas superfícies, entre os quais o fenômeno da catálise. Finalmente, abordamos um tipo especial de superfície, a de um eletrodo, e estudamos como descrever e explicar a velocidade de transferência de elétrons entre um eletrodo e uma substância química em solução.

Capítulo 24

Moléculas em Movimento

Movimento das moléculas nos gases

Movimento nos líquidos

Difusão

Um dos tipos de movimento molecular mais simples de descrever é o movimento caótico das moléculas de um gás perfeito. A teoria cinética dos gases explica a pressão de um gás e as velocidades de migração das moléculas e da energia através dos gases. A mobilidade das moléculas é especialmente importante nos líquidos. Outro tipo de movimento simples é o movimento dos íons em solução na presença de um campo elétrico externo. O movimento das moléculas e o dos íons têm aspectos em comum, e a análise geral destes aspectos leva a expressões que governam a migração de propriedades através da matéria. Uma das conseqüências mais úteis desta análise geral é a formulação da equação da difusão, que mostra como a matéria e a energia se espalham através de meios de diferentes tipos. Finalmente, elaboramos um modelo simples para todos os tipos de movimento das moléculas. Neste modelo as moléculas se deslocam em uma série de passos pequenos, e através dele elucidamos muitas das propriedades dos processos de migração nos gases e nas fases condensadas.

A abordagem geral que adotamos neste capítulo proporciona técnicas para a discussão do movimento de todos os tipos de partículas em todos os tipos de fluidos. Principiamos pela análise de um movimento simples, o das moléculas num gás perfeito, e depois avançamos para mostrar que o movimento das moléculas nos líquidos exibe muitas semelhanças com o movimento nos gases. Em especial, veremos as **propriedades de transporte** de uma substância, isto é, a capacidade de a substância transferir matéria, energia ou outra propriedade de um sítio para outro. Quatro exemplos de propriedades de transporte são os seguintes:

Difusão, a migração de matéria ao longo de um gradiente de concentração.

Condução de calor, a migração de energia ao longo de um gradiente de temperatura.

Condução de eletricidade, a migração de carga elétrica ao longo de um gradiente de potencial elétrico.

Viscosidade, a migração de momento linear ao longo de um gradiente de velocidade.

É conveniente incluir na discussão o processo de **efusão**, a saída de um gás de dentro de um recipiente através de um pequenino orifício.

MOVIMENTO DAS MOLÉCULAS NOS GASES

Neste capítulo apresentamos o modelo cinético de um gás perfeito como o ponto de partida para a discussão das suas propriedades de transporte. No **modelo cinético** dos gases admite-se que a única contribuição para a energia do gás provém das energias cinéticas das moléculas. O modelo cinético dos gases é um dos modelos mais notáveis — e sem dúvida um dos mais bonitos — da físico-química, pois a partir de um conjunto de hipóteses simples muito gerais, é possível deduzir conclusões quantitativas importantes.

24.1 O MODELO CINÉTICO DOS GASES

O modelo cinético dos gases parte de três hipóteses:

1 O gás é constituído por moléculas de massa m em movimento aleatório incessante.

2 O tamanho das moléculas é desprezível, no sentido de que os diâmetros moleculares são muito menores do que a distância média percorrida pelas moléculas entre duas colisões sucessivas.

3 As moléculas só interagem umas com as outras quando em contato nas colisões elásticas, que não são freqüentes.

Uma colisão é **elástica** quando a energia cinética de translação total se conserva (isto é, permanece constante).

(a) Pressão e as velocidades das moléculas

A partir destas hipóteses muito simples do modelo cinético dos gases, deduz-se na *Justificativa* a seguir que a pressão e o volume dos gases estão relacionados pela seguinte expressão:

$$pV = \tfrac{1}{3}nMc^2 \qquad (24.1)°$$

onde $M = mN_A$ é a massa molar das moléculas e c a **velocidade média quadrática** das moléculas, isto é, a raiz quadrada da média dos quadrados das velocidades, v, das moléculas:

$$c = \langle v^2 \rangle^{1/2} \qquad (24.2)$$

JUSTIFICATIVA 24.1

Imaginemos a situação esquematizada na Fig. 24.1. Quando uma partícula de massa m se desloca com uma componente da velocidade v_x paralela ao eixo dos x, colide com a parede da direita e é refletida. Nesta colisão, o seu momento linear (produto da massa pela velocidade) passa de mv_x antes da colisão para $-mv_x$, depois da colisão (quando está se deslocando em sentido oposto ao inicial). O momento, portanto, se altera por $2mv_x$ em cada colisão (as componentes y e z do momento se mantêm inalteradas). Muitas moléculas colidem

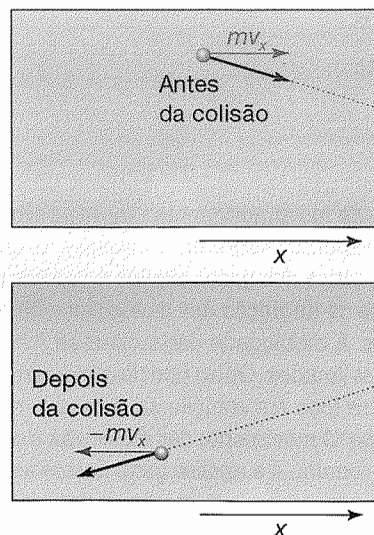



Fig. 24.1 A pressão do gás é provocada pelas colisões das moléculas contra as paredes. Numa colisão elástica entre uma molécula e a parede perpendicular ao eixo dos x, a componente x da velocidade tem o sentido invertido, mas as componentes y e z não se alteram.

com a parede num intervalo de tempo Δt, e a variação total de momento é igual ao produto da variação de momento de uma molécula multiplicado pelo número de moléculas que atingem a parede no intervalo de tempo Δt.

Calculemos agora o número de moléculas que colidem com a parede no intervalo de tempo Δt. Como uma molécula com a componente da velocidade v_x pode cobrir uma distância $v_x\Delta t$ sobre o eixo dos x, no intervalo de tempo Δt, todas as moléculas que estiverem à distância $v_x\Delta t$ da parede deslocando-se para a direita colidirão com ela (Fig. 24.2). Então, se a área da parede for A, todas as partículas no volume $A \times v_x\Delta t$ atingirão a parede (se estiverem em movimento para a direita). Ora, a densidade numérica das partículas é nN_A/V, onde n é o número de moles no volume V e N_A é o número de Avogadro. Portanto, o número de moléculas no volume $Av_x\Delta t$ é $(nN_A/V) \times Av_x\Delta t$.

Em média, em qualquer instante, a metade das moléculas está se deslocando para a direita e a outra metade para a esquerda. Assim, o número médio de colisões com a parede no intervalo de tempo Δt é $\frac{1}{2}nN_AAv_x\Delta t/V$. A variação total de momento no intervalo de tempo Δt é igual ao produto deste número pela variação $2mv_x$:

$$\text{Variação de momento} = \frac{nN_A Av_x\Delta t}{2V} \times 2mv_x = \frac{nmAN_A v_x^2\Delta t}{V} = \frac{nMAv_x^2\Delta t}{V}$$

onde fizemos $M = mN_A$.

Para ter a força sobre a parede, basta calcular a taxa de variação do momento, que é igual à variação de momento dividida pelo intervalo de tempo Δt:

$$\text{Velocidade de variação do momento} = \frac{nMAv_x^2}{V}$$

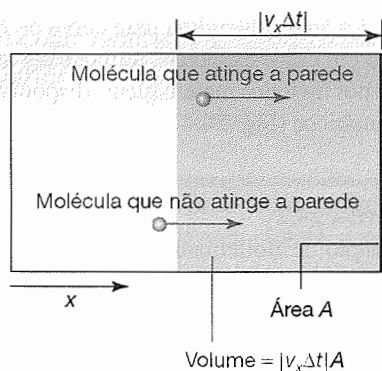



Fig. 24.2 Somente as moléculas que estejam à distância $v_x\Delta t$, com $v_x > 0$, podem atingir a parede da direita no intervalo de tempo Δt.

Esta taxa de variação de momento é igual à força (pela segunda lei de Newton). Vem então que a pressão, isto é, a força por unidade de área, é

$$\text{Pressão} = \frac{nMv_x^2}{V}$$

Nem todas as moléculas têm a mesma velocidade, e a pressão que se mede, p, é uma média (simbolizada pelas chaves <...>) da grandeza que acabamos de calcular:

$$p = \frac{nM\langle v_x^2\rangle}{V}$$

Esta expressão já é parecida com a da equação de estado de um gás perfeito.

Como as moléculas se movem ao acaso (e não há fluxo de moléculas numa dada direção), a velocidade média na direção x é igual à velocidade média na direção y ou na direção z. Vem então que

$$c = (\langle v_x^2\rangle + \langle v_y^2\rangle + \langle v_z^2\rangle)^{1/2} = (3\langle v_x^2\rangle)^{1/2}$$

portanto, $\langle v_x^2\rangle = \frac{1}{3}c^2$. A Eq. 24.1 é, agora, uma conseqüência imediata desta igualdade.

A Eq. 24.1 é um dos resultados-chave do modelo cinético. De acordo com ela, se a velocidade média quadrática das moléculas depende somente da temperatura, então a temperatura constante

$$pV = \text{constante}$$

que é exatamente a lei de Boyle. Para que a Eq. 24.1 seja a equação de estado de um gás perfeito, o seu lado direito deve ser igual a nRT. Portanto, a velocidade média quadrática das moléculas de um gás à temperatura T é dada pela expressão

$$c = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} \qquad (24.3)^\circ$$

Podemos concluir que a *velocidade média quadrática das moléculas de um gás é proporcional à raiz quadrada da temperatura e inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar*. Isto é, quanto mais alta for a temperatura, maior será a velocidade média quadrática das moléculas, e numa determinada temperatura, as moléculas mais pesadas se deslocarão, em média, mais lentamente do que as moléculas mais leves. As ondas sonoras são ondas de pressão, e para que se propaguem num gás as moléculas do gás têm que se deslocar de regiões de pressão alta para regiões de pressão baixa. Portanto, é razoável esperar que as velocidades médias quadráticas das moléculas sejam comparáveis à velocidade do som no ar (340 m s^{-1}). A velocidade média quadrática das moléculas de N_2, por exemplo, pode ser obtida da Eq. 24.3 como sendo 515 ms^{-1}.

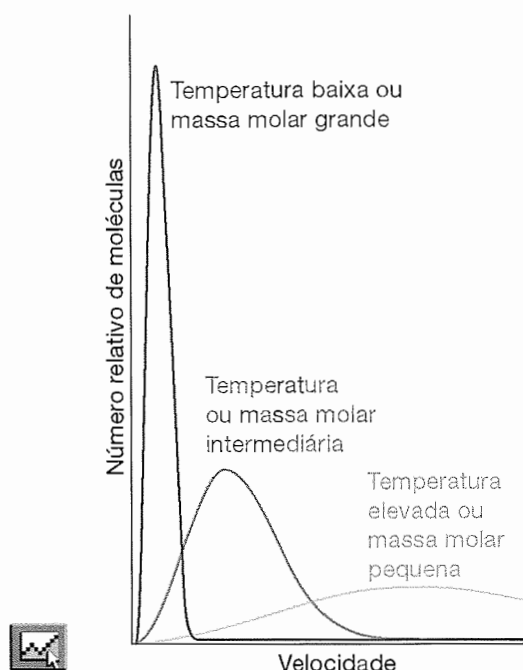



Fig. 24.3 Distribuição de velocidades das moléculas em função da velocidade, para três temperaturas ou massas molares. A velocidade mais provável (que corresponde ao máximo da curva) aumenta com a temperatura e com a diminuição da massa molar. Simultaneamente, a curva da distribuição fica mais alargada.

Fig. 24.4 Para calcular a probabilidade de uma molécula ter a velocidade no intervalo entre v_1 e v_2, integra-se a função de distribuição entre os dois limites. A integral é a área subtendida pela curva entre estes limites e que aparece sombreada na figura.

A Eq. 24.3 é uma expressão da velocidade média quadrática das moléculas. No entanto, num gás real, as velocidades das moléculas cobrem um amplo intervalo e as colisões entre as moléculas redistribuem continuamente essas velocidades entre as moléculas. É possível que antes de uma colisão uma determinada molécula esteja se deslocando rapidamente e que depois de uma colisão ela seja acelerada para uma velocidade ainda maior, que será, talvez, diminuída na colisão seguinte. A fração de moléculas com velocidades no intervalo v e $v + dv$ é proporcional à amplitude do intervalo e se escreve como $f(v)du$, onde $f(v)$ é denominada **distribuição de velocidades**.

A forma precisa de f para um gás a uma temperatura T foi deduzida por J.C. Maxwell e é

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} \qquad (24.4)$$

Esta expressão é a **distribuição de velocidades de Maxwell** e é deduzida na *Justificativa* seguinte. Na Fig. 24.3 aparecem os seus aspectos mais importantes. Na figura percebemos que o intervalo de velocidades se alarga à medida que a temperatura se eleva. As moléculas mais leves têm, também, uma distribuição de velocidades mais larga que as moléculas pesadas. Para usar a Eq. 24.4 e calcular a fração de moléculas num estreito intervalo de velocidades, Δv, calculamos $f(v)$ na velocidade de interesse e depois multiplicamos pela largura do intervalo de interesse (ou seja, armamos o produto $f(v)\Delta v$). Para usar a distribuição para calcular a fração de moléculas num intervalo finito de velocidades, que é muito amplo para poder ser considerado como infinitesimal, temos que efetuar a integral:

$$\text{Fração no intervalo de } v_1 \text{ a } v_2 = \int_{v_1}^{v_2} f(v)\,dv \qquad (24.5)$$

Esta integral é a área subtendida pela curva de f em função de v e, exceto em casos especiais, tem que ser avaliada numericamente por métodos matemáticos, disponíveis em programas matemáticos (Fig. 24.4).

JUSTIFICATIVA 24.2

A distribuição de Boltzmann é um resultado central na físico-química e é tratada detalhadamente na Seção 19.1. Pela distribuição de Boltzmann podemos escrever que a fração de moléculas com as componentes da velocidade v_x, v_y, v_z, é proporcional a uma função exponencial das suas energias cinéticas, que é dada por

$$E = \tfrac{1}{2}mv_x^2 + \tfrac{1}{2}mv_y^2 + \tfrac{1}{2}mv_z^2$$

Assim, podemos escrever

$$f = Ke^{-E/kT} = Ke^{-(\frac{1}{2}mv_x^2+\frac{1}{2}mv_y^2+\frac{1}{2}mv_z^2)/kT} =$$
$$= Ke^{-mv_x^2/2kT}e^{-mv_y^2/2kT}e^{-mv_z^2/2kT}$$

onde K é uma constante de proporcionalidade e $f\,dv_x\,dv_y\,dv_z$ é a fração de moléculas com velocidade no intervalo de $v_x + dv_x$, $v_y + dv_y$, $v_z + dv_z$. Observa-se que f pode ser separada em três fatores, um para cada eixo, e assim pode-se escrever $f = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$, onde

$$f(v_x) = K^{1/3}e^{-mv_x^2/kT}$$

analogamente, para as outras duas direções.

Para quaisquer $a, x, y, z,\ldots$ pode-se escrever $a^{x+y+z+\cdots} = a^x a^y a^z \ldots$.

Para determinar a constante K, observamos que uma molécula tem que ter a sua velocidade no intervalo $-\infty < v_x < \infty$, e então

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)\,dv_x = 1$$

Entrando nesta integral com a expressão de $f(v_x)$ tem-se

$$1 = K^{1/3}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv_x^2/2kT}\,dv_x = K^{1/3}\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2}$$

Portanto, $K = (m/2\pi kT)^{3/2} = (M/2\pi RT)^{3/2}$, onde M é a massa molar da molécula. Neste estágio sabemos que

$$f(v_x) = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} e^{-Mv_x^2/2RT} \qquad (24.6)$$

A probabilidade de uma molécula ter a velocidade no intervalo de $v_x + dv_x$, $v_y + dv_y$, $v_z + dv_z$ é então

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z)\,dv_x\,dv_y\,dv_z =$$
$$= \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} e^{-Mv^2/2RT}\,dv_x\,dv_y\,dv_z$$

onde $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + 1v_z^2$. A probabilidade $f(v)dv$ de uma molécula ter o módulo da velocidade v no intervalo v e $v + dv$, independentemente da direção, é igual à soma das probabilidades de o vetor da velocidade estar com a extremidade em qualquer dos elementos de volume $dv_x dv_y dv_z$ que formam a casca esférica de raio v, e espessura dv (Fig. 24.25). A soma destes elementos de volume é o volume da casca esférica, $4\pi v dv$. Portanto,

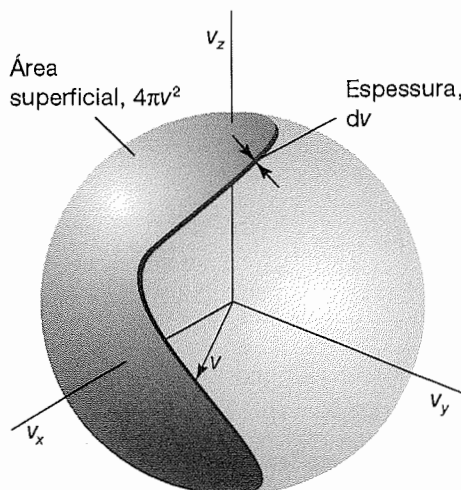



Fig. 24.5 Para calcular a probabilidade de uma molécula ter a velocidade com o módulo no intervalo entre v e $v + dv$, calculamos a probabilidade de o vetor velocidade ter a ponta sobre uma casca esférica de raio $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$ e espessura dv, e somamos todas as probabilidades para os elementos de volume $dv_x dv_y dv_z$ a uma distância v da origem.

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

como está na Eq. 24.4.

Exemplo 24.1
Cálculo da velocidade média das moléculas num gás

Qual a velocidade média, $\bar{c}$, das moléculas de N_2 no ar, a 25 °C?

Método Queremos a velocidade média, não a velocidade média quadrática. O valor médio da velocidade calcula-se pelo produto de cada velocidade pela fração de moléculas que têm esta mesma velocidade e depois pela soma de todos os produtos. Como as velocidades variam continuamente, a soma é, na realidade, uma integral. No caso, a fração de moléculas com a velocidade no intervalo v e $v + dv$ é $f(v)dv$, e então o produto mencionado é $vf(v)dv$. A velocidade média, $\bar{c}$, se obtém pela integral,

$$\bar{c} = \int_0^{\infty} vf(v)\,dv$$

com a função f dada pela Eq. 24.4.

Exemplo 24.1 *(continuação)*
Resposta A integral desejada é dada por

$$\bar{c} = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3 e^{-Mv^2/2RT}\,dv$$

$$= 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} \times \tfrac{1}{2}\left(\frac{2RT}{M}\right)^2 = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}$$

A substituição dos valores numéricos leva a

$$\bar{c} = \left(\frac{8 \times (8{,}3141\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}) \times (298\ \mathrm{K})}{\pi \times (28{,}02 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg\ mol^{-1}})}\right)^{1/2} = 475\ \mathrm{m\ s^{-1}}$$

No cálculo da integral usamos o resultado bem conhecido que se encontra em qualquer tabela de integrais (ou programa matemático),

$$\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{2a^2}$$

Exercício proposto 24.1
Calcule, por integração, a velocidade média quadrática das moléculas. É preciso conhecer a integral

$$\int_0^\infty x^4 e^{-ax^2}\,dx = \tfrac{3}{8}\left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{1/2}$$

[$c = (3RT/M)^{1/2}$, 515 m s^{-1}]

Fig. 24.6 Resumo dos resultados obtidos da distribuição de Maxwell para moléculas de um gás de massa molar M, na temperatura T: c^* é a velocidade mais provável, $\bar{c}$ é a média e c é a velocidade média quadrática.

Como mostra o Exemplo 24.1, podemos usar a distribuição de Maxwell para o cálculo da **velocidade média**, $\bar{c}$, das moléculas de um gás:

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \tag{24.7}$$

A **velocidade mais provável**, c^*, pode ser calculada pela localização do máximo da distribuição:

$$c^* = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} \tag{24.8}$$

Para se obter a localização do máximo da distribuição, faz-se a derivada de f em relação a v e determina-se o valor de v que anula essa derivada (não considere $v = 0$ e $v = \infty$).

Estes resultados estão resumidos na Fig. 24.6.

A **velocidade relativa média**, $\bar{c}_{rel}$, isto é, a velocidade média com que uma molécula se aproxima de outra, também pode ser calculada pela distribuição de velocidades:

$$\bar{c}_{\mathrm{rel}} = 2^{1/2}\bar{c} \tag{24.9}$$

Este resultado é bastante difícil de deduzir, mas o diagrama da Fig. 24.7 ajuda a mostrar que é razoável. O raciocínio pode ser generalizado para se ter a velocidade relativa média de moléculas de massas diferentes m_A e m_B:

$$\bar{c}_{\mathrm{rel}} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \qquad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \tag{24.10}$$

Observe que na expressão aparecem as massas das moléculas (não as massas molares) e a constante de Boltzmann, $k = R/N_A$. A grandeza μ é chamada a **massa reduzida** das moléculas. A Eq. 24.10 se transforma na Eq. 24.7 quando as moléculas forem idênticas (isto é, $m_A = m_B = m$, e então tem-se $\mu = \frac{1}{2}m$).

A distribuição de Maxwell foi verificada experimentalmente. Por exemplo, numa experiência determinam-se as velocidades das moléculas mediante um seletor de velocidades (Fig. 24.8). O cilindro girante tem canais que permitem a passagem de moléculas com certa velocidade. O número de moléculas que passam é medido por um detector apropriado.

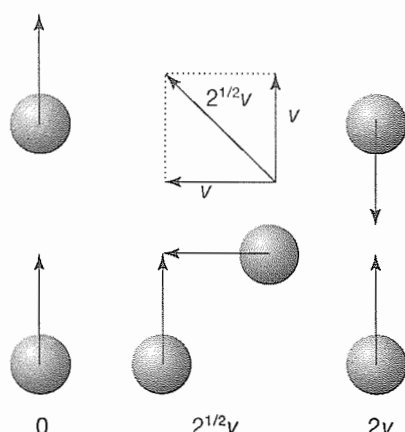



Fig. 24.7 Versão simplificada do raciocínio para mostrar como a velocidade relativa média das moléculas de um gás está relacionada com a velocidade média. Quando as moléculas se deslocam no mesmo sentido, a velocidade relativa média é nula; quando em sentidos opostos, é $2v$. Uma direção média de aproximação é lateral, e a velocidade média desta aproximação é $2^{1/2}v$. Esta situação é a mais característica, e então se espera que a velocidade relativa média seja cerca de $2^{1/2}v$. O resultado é confirmado com raciocínio mais rigoroso.

(b) Freqüência de colisões

Uma visão qualitativa dos fenômenos que se passam entre as moléculas de um gás foi apresentada na Seção 1.1. O modelo cinético permite uma análise mais quantitativa destes mesmos fenômenos. Em particular, permite o cálculo da freqüência das colisões entre as moléculas e da distância percorrida, por uma molécula entre duas colisões sucessivas.

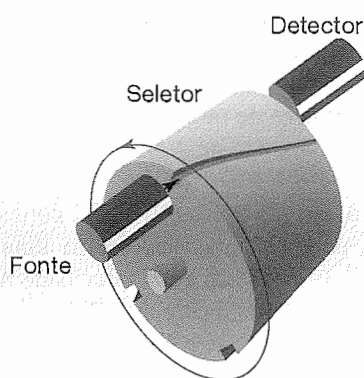



Fig. 24.8 Seletor de velocidades. As moléculas são emitidas por uma fonte (por exemplo, por um forno com pequenino orifício numa parede) e deslocam-se num feixe contra os canais que estão girando. Somente as moléculas que têm certa velocidade passam através de um canal e atingem o detector. Assim, é possível contar o número de moléculas lentas, quando os discos giram lentamente, e o número de moléculas rápidas, quando os discos giram rapidamente.

TABELA 24.1* Seções eficazes de colisão

	σ/nm^2
Benzeno, C_6H_6	0,88
Dióxido de carbono, CO_2	0,52
Hélio, He	0,21
Nitrogênio, N_2	0,43

*Outros valores são dados na *Seção de Dados* no final deste volume.

Consideramos que ocorre uma "colisão" sempre que os centros de duas moléculas ficam à distância d um do outro. O parâmetro d é o **diâmetro de colisão** e é da ordem de grandeza do diâmetro real das moléculas (no caso de moléculas rígidas, impenetráveis e esféricas, d é o diâmetro de cada esfera). Como se mostra na *Justificativa* seguinte, podemos usar a teoria cinética para deduzir que a **freqüência de colisão**, z, o número de colisões efetuadas por uma molécula dividido pelo intervalo de tempo durante o qual as colisões são contadas quando existem N moléculas em um volume V, é

$$z = \sigma\bar{c}_{\mathrm{rel}}\mathcal{N} \qquad (24.11)°$$

com $\mathcal{N} = N/V$ e $\bar{c}_{rel}$ dada pela Eq. 24.10. A área $\sigma = \pi d^2$ é denominada **seção eficaz de colisão** das moléculas. A Tabela 24.1 apresenta algumas seções eficazes de colisão de algumas moléculas (determinadas como se descreve na Seção 21.7). Em termos da pressão,

$$z = \frac{\sigma\bar{c}_{\mathrm{rel}}p}{kT} \qquad (24.12)°$$

JUSTIFICATIVA 24.3

Imaginemos que todas as moléculas, exceto uma, fiquem imobilizadas durante um certo intervalo de tempo Δt. Vejamos o que acontece com a única molécula que se movimenta através do gás, com a velocidade relativa $\bar{c}_{\mathrm{rel}}$ durante este intervalo de tempo. A molécula varre no espaço um "tubo de colisão" cuja área da seção reta é $\sigma = \pi d^2$ e o comprimento é $\bar{c}_{\mathrm{rel}}\Delta t$, portanto, de volume dado por $\sigma\bar{c}_{\mathrm{rel}}\Delta t$ (Fig. 24.9). O número de moléculas estacionárias com os centros no interior do tubo de colisão é igual ao produto do volume do tubo multiplicado pela densidade numérica de moléculas $\mathcal{N} = N/V$, e vale $\mathcal{N}\sigma\bar{c}_{\mathrm{rel}}\Delta t$. O número de colisões no in-

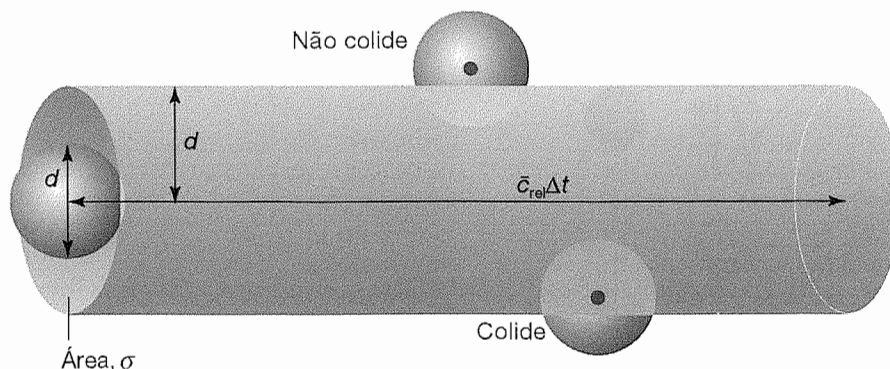



Fig. 24.9 Num intervalo de tempo Δt, uma molécula de diâmetro d varre um tubo de raio d e comprimento $\bar{c}_{rel}\Delta t$. Ao se mover, encontra outras moléculas cujos centros estão no interior do tubo e cada encontro é uma colisão. Na prática o tubo não é reto, é claro, mas muda de direção em cada colisão. O volume varrido, porém, não se altera, e o modelo do tubo retilíneo pode ser usado como base do cálculo.

tervalo de tempo Δt é igual a este número de moléculas, e então o número de colisões por unidades de tempo é $\mathcal{N}\sigma\bar{c}_{rel}$. A expressão desta freqüência em termos da pressão e da temperatura do gás vem da equação dos gases perfeitos,

$$\frac{N}{V} = \frac{nN_A}{V} = \frac{pN_A}{RT} = \frac{p}{kT}$$

A Eq. 24.11 mostra que, a volume constante, a freqüência de colisões aumenta quando a temperatura do gás se eleva. O motivo para este aumento é que a velocidade relativa média aumenta com a temperatura. A Eq. 24.12 mostra que, a temperatura constante, a freqüência de colisões é proporcional à pressão. Esta proporcionalidade é razoável, pois quanto maior for a pressão maior será a densidade do número de moléculas do gás e maior será a velocidade de encontros entre as moléculas, mesmo que não ocorra modificação da velocidade média. A freqüência de colisões de uma molécula de N_2 numa amostra a 1 atm e 25°C é $z \approx 5 \times 10^9\ s^{-1}$; logo, uma determinada molécula colide cerca de 5×10^9 vezes em cada segundo. Com este resultado começamos a apreciar a escala de tempo dos eventos que envolvem as moléculas nos gases.

(c) O livre percurso médio

Uma vez calculada a freqüência de colisões, podemos calcular o **livre percurso médio**, λ, que é a distância que, em média, uma molécula percorre entre duas colisões sucessivas. Se uma molécula colide com uma freqüência z, então durante o tempo $1/z$ a molécula se desloca livremente e, portanto, percorre a distância $(1/z)\bar{c}$. Conseqüentemente, o livre percurso médio é

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{z} \qquad (24.13)$$

Substituindo a expressão de z da Eq. 24.12 vem

$$\lambda = \frac{kT}{2^{1/2}\sigma p} \qquad (24.14)$$

A duplicação da pressão reduz o livre percurso médio à metade. Um valor representativo do livre percurso médio no nitrogênio gasoso, a 1 atm, é 70 nm, ou cerca de 10^3 diâmetros moleculares. Embora a temperatura apareça na Eq. 24.14, numa amostra de gás mantida a volume constante, a pressão é proporcional a T, de modo que T/p permanece constante quando a temperatura se eleva. Por isso, o livre percurso médio é independente da temperatura numa amostra de gás encerrada num recipiente de volume fixo. A distância percorrida entre as colisões é determinada pelo número de moléculas presentes em um determinado volume, e não pela velocidade com que elas se movimentam.

Em resumo, um gás típico (N_2 ou O_2, por exemplo), a 1 atm e 25 °C, pode ser imaginado como uma coleção de moléculas que se deslocam com velocidade média da ordem de 500 m s^{-1}. Cada molécula colide, em média, uma vez em cada 1 ns e, entre as colisões, percorre uma distância da ordem de 10^3 diâmetros moleculares. O modelo cinético dos gases vale (e o comportamento dos gases é quase perfeito) se o diâmetro das moléculas for muito menor do que o livre percurso médio ($d \ll \lambda$), pois então, na maior parte do tempo, as moléculas estão afastadas umas das outras (Boxe 24.1).

BOXE 24.1 O Sol como uma esfera de gás perfeito

A teoria cinética dos gases é válida quando o tamanho das partículas é desprezível quando comparado ao livre percurso médio. Assim, pode parecer um absurdo que possamos aplicar a teoria cinética, e conseqüentemente a lei dos gases perfeitos, à matéria densa que forma as estrelas. No Sol, por exemplo, a densidade média de seu centro é de cerca de 1,5 vez a da água líquida, e na metade da distância para a sua superfície da mesma ordem de grandeza que a da água. Entretanto, devemos compreender que a matéria que forma as estrelas é um *plasma*, ou seja, a matéria se encontra em um estado físico em que os elétrons foram arrancados dos átomos de hidrogênio e hélio, os constituintes principais da matéria estelar. Assim sendo, as partículas que constituem o plasma têm diâmetros da magnitude dos núcleos, ou seja, cerca de 10 fm. Portanto, o livre percurso médio é de apenas 0,1 pm que satisfaz o critério de aplicabilidade da teoria cinética, e da lei dos gases perfeitos. Podemos, assim, utilizar a equação $pV = nRT$, como a equação de estado representativa da matéria que constitui as estrelas.

Como em qualquer gás perfeito, a pressão no Sol está relacionada com a densidade, $\rho = m/V$, através da equação $p = \rho RT/M$. Os elétrons foram arrancados dos átomos que constituem o meio estelar, e assim podemos supor que o meio do qual as estrelas são formadas constitui-se de átomos de hidrogênio ionizados. A massa molar média corresponde à metade da massa molar do hidrogênio, 0,5 g mol^{-1} (a média entre a massa molar do H^+ e a do e^-, esta última sendo praticamente 0). Na metade da distância para o centro solar, a temperatura é de 3,6 MK e a densidade é de 1,20 g cm^{-3} (um pouco mais denso que a água). Portanto, a pressão nesse ponto é de 7,2 $\times$ 10^3 Pa, ou cerca de 720 milhões de atmosferas.

Podemos combinar este resultado com a expressão obtida pela teoria cinética $\left(p = \frac{1}{3}NMc^2/V\right)$. Como a energia cinética total das partículas é dada por $E_k = \frac{1}{2}Nmc^2$, podemos escrever que $p = \frac{2}{3}E_k/V$. Isto é, a pressão do plasma está relacionada com a *densidade de energia cinética*, $\rho_K = E_K/V$, a energia cinética das moléculas em uma dada região dividida pelo volume dessa região $(p = \frac{2}{3}\rho_K)$. Assim, a densidade de energia cinética na metade da distância para o centro do sol é de cerca de 0,11 GJ cm^{-3}. Por outro lado, em um dia com a temperatura de 25°C, a densidade de energia cinética (translacional) da atmosfera terrestre é de apenas 0,15 J cm^{-3}.

Questões para discussão

1. Os principais componentes da atmosfera terrestre são moléculas diatômicas, que apresentam os movimentos rotacional e translacional. Dada que a densidade de energia cinética translacional da atmosfera é de 0,15 J cm^{-3}, qual é a densidade de energia cinética total, incluindo a rotação?

2.[1] Pelo *modelo padrão* da estrutura das estrelas (I. Nicholson, *The Sun*, Rand McNally, New York (1982)), o interior do Sol é considerado como sendo constituído de 36% de H e 64% de He, porcentagens ponderais, com a densidade de 158 g cm^{-3}, em uma região muito próxima de seu centro. Ambos os átomos são considerados como totalmente ionizados. A dimensão aproximada do núcleo atômico pode ser calculada pela expressão $r_{\text{núcleo}} = 1{,}4 \times 10^{-15} A^{1/3}$ m, onde A é o número de massa do núcleo. O tamanho dos elétrons livres, $r_e \approx 10^{-18}$ m, pode ser desprezado quando comparado com os tamanhos dos núcleos. (a) Calcule o volume excluído em 1,0 cm^3 do interior do Sol e, com base nesse valor, determine a aplicabilidade da lei dos gases perfeitos a este sistema. (b) O modelo padrão estabelece que a pressão dentro de uma estrela é 2,5 $\times$ 10^{11} atm. Determine a temperatura do interior do Sol, baseado no modelo dos gases perfeitos. A temperatura, em geral, aceita pelo modelo padrão é 16 MK. (c) Uma equação do tipo de van der Waals (com $a = 0$) daria um melhor valor para T?

Bibliografia recomendada

D.B. Clark, The ideal gas law at the center of the sum. *J. Chem. Educ.* 66, 826 (1989).

C.R. Cowley, *An introduction to cosmochemistry*. Cambridge University Press (1995).

[1]Problema proposto por Carmen Giunta e Charles Trapp.

24.2 COLISÕES COM PAREDES E SUPERFÍCIES

O resultado-chave da explicação dos fenômenos de transporte em fase gasosa é a velocidade com que as moléculas atingem uma certa área (que pode ser uma área imaginária no seio da massa gasosa, ou parte de uma parede realmente existente). O **fluxo de colisão**, Z_w, é o número de colisões das moléculas com a área, num certo intervalo de tempo, dividido pela área e pela duração do intervalo de tempo. A **freqüência de colisões**, o número de colisões por unidade de tempo (em geral, por segundo), é igual ao produto do fluxo de colisão pela área de interesse.

Mostramos na *Justificativa* a seguir que o fluxo de colisão é dado por

$$Z_W = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \qquad (24.15)°$$

Quando $p = 100$ kPa (1,00 bar) e $T = 300$ K, tem-se $Z_w = 3 \times 10^{23}$ cm^{-2} s^{-1}.

JUSTIFICATIVA 24.4

Imaginemos uma parede de área A perpendicular ao eixo dos x (ver Fig. 24.2). Se uma molécula tiver $v_x > 0$ (isto é, desloca-se na direção dos x positivos), irá colidir com a parede no intervalo de tempo Δt se estiver à distância $v_x\Delta t$ da parede. Então, todas as moléculas no volume $Av_x\Delta t$ e com a componente x da velocidade positiva irão atingir a parede no intervalo de tempo Δt. O número total de colisões neste intervalo de tempo é então o produto do volume $Av_x\Delta t$ pela densidade numérica de moléculas, $\mathcal{N}$. Para levar em conta a variação das velocidades moleculares, devemos somar os produtos para todos os valores positivos de v_x ponderados pela distribuição de velocidades (Eq. 24.6):

$$\text{Número de colisões} = \mathcal{N} A\Delta t \int_0^\infty v_x f(v_x)\,\mathrm{d}x$$

O fluxo de colisão se obtém fazendo a divisão por A e por Δt, e então

$$Z_W = \mathcal{N} \int_0^\infty v_x f(v_x)\,\mathrm{d}x$$

Com a distribuição de velocidades dada pela Eq. 24.6,

$$\int_0^\infty v_x f(v_x)\,\mathrm{d}v_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^\infty v_x \mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT}\,\mathrm{d}v_x$$

$$= \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

Portanto,

$$Z_W = \mathcal{N}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} = \tfrac{1}{4}\bar{c}\mathcal{N} \qquad (24.16)°$$

Fazendo

$$\mathcal{N} = n\mathrm{N_A}/V = p/kT$$

vem a Eq. 24.15.

24.3 A VELOCIDADE DE EFUSÃO

As observações experimentais essenciais do fenômeno da efusão estão resumidas pela **lei de Graham da efusão**. De acordo com esta lei, a velocidade de efusão é inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar. A base desta lei é que, conforme comentamos anteriormente, a velocidade média das moléculas é inversamente proporcional a $M^{1/2}$, de modo que a velocidade com que elas atingem o orifício também é inversamente proporcional a $M^{1/2}$. Porém, usando a expressão para a velocidade de colisão, podemos ter uma expressão mais detalhada sobre a velocidade de efusão e aproveitar com mais eficiência os dados de efusão.

Quando um gás na pressão p e na temperatura T está separado do vácuo por um pequeno orifício, a velocidade de escapamento das moléculas do gás é igual à velocidade com que elas atingem a área do orifício (dada pela Eq. 24.15). Portanto, se esta área for A_0,

$$\text{Velocidade de efusão} = Z_W A_0 \qquad (24.17)°$$

$$= \frac{pA_0}{(2\pi mkT)^{1/2}} = \frac{pA_0 N_A}{(2\pi MRT)^{1/2}}$$

(Na última passagem, fizemos $R = N_A k$ e $M = mN_A$.) Esta velocidade é inversamente proporcional a $M^{1/2}$, de acordo com a lei de Graham.

Exemplo 24.2

Dedução da dependência entre o tempo e a pressão numa câmara de efusão

Deduza a expressão que mostra como varia, com o tempo, a pressão de um gás no interior de uma câmara de efusão (câmara aquecida com pequenino orifício em uma parede), na hipótese de não haver injeção de gás na câmara.

Método A velocidade de efusão é proporcional à pressão do gás na câmara, de modo que à medida que o gás se efunde e a pressão cai, a velocidade de efusão também diminui. Para achar a expressão que dá p em função de t, escreve-se a equação diferencial que dá $\mathrm{d}p/\mathrm{d}t$ em termos de p e depois se faz a integração. A velocidade de efusão, dada pela Eq. 24.17, é o número de moléculas que saem da câmara por unidade de tempo. A primeira providência, por isso, é relacionar a velocidade de variação do número de moléculas à velocidade de variação da pressão aproveitando a informação da lei dos gases perfeitos $pV = NkT$.

Resposta A velocidade de variação da pressão de um gás num vaso a volume e temperatura constantes está

Exemplo 24.2 *(continuação)*
relacionada com a velocidade de variação do número de moléculas no vaso pela equação:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{kT}{V}\frac{dN}{dt}$$

A velocidade de variação do número de moléculas é igual à freqüência de "colisões" com a área do orifício, que é igual ao produto do fluxo de colisões pela área do orifício:

$$\frac{dN}{dt} = -Z_W A_0 = -\frac{pA_0}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

Levando esta na expressão anterior

$$\frac{dp}{dt} = -\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}\frac{pA_0}{V}$$

Integrando a equação, vem

$$p = p_0 e^{-t/\tau} \qquad \tau = \left(\frac{2\pi m}{kT}\right)^{1/2}\frac{V}{A_0}$$

Comentário A pressão cai exponencialmente a zero. A queda de pressão é tão mais rápida quanto mais elevada for a temperatura, maior for o orifício e menor a massa das moléculas.

Equações diferenciais são revistas na *Revisão 1*.

Exercício proposto 24.2
Mostrar que o $t_{1/2}$, o intervalo de tempo necessário para que a pressão caia à metade do valor inicial, é independente do valor desta pressão inicial.

$[t_{1/2} = \tau \ln 2]$

A Eq. 24.17 é a base do **método de Knudsen** para a determinação da pressão de vapor de líquidos e de sólidos, especialmente no caso de substâncias com pressões de vapor muito baixas. Se a pressão de vapor da amostra for p, e se a amostra estiver numa câmara de efusão, a velocidade de perda de massa da câmara é proporcional à pressão p.

Exemplo 24.3
Cálculo da pressão de vapor pela perda de massa

Numa câmara de efusão, mantida a 500 °C, introduz-se uma amostra de césio (ponto de fusão a 29 °C, ponto de ebulição a 686 °C). Quando se deixa o vapor efundir através de um orifício com diâmetro de 0,50 mm durante 100 s, a perda de massa da câmara é de 385 mg. Calcule a pressão de vapor do césio líquido a 500 °C.

Método A pressão de vapor é constante no interior da câmara apesar da efusão, pois o metal líquido quente mantém esta pressão constante por evaporação. A velocidade de efusão é então constante e dada pela Eq. 24.17. Para ter a velocidade em termos da massa, o número de átomos que se efundem é multiplicado pela massa de cada átomo.

Resposta A perda de massa Δm no intervalo de tempo Δt está relacionada ao fluxo de colisão por

$$\Delta m = Z_W A_0 m \Delta t$$

em que A_0 é a área do orifício e m a massa de um átomo. Vem então que

$$Z_W = \frac{\Delta m}{A_0 m \Delta t}$$

Como Z_w está relacionado à pressão pela Eq. 24.15, podemos escrever

$$p = \left(\frac{2\pi RT}{M}\right)^{1/2}\frac{\Delta m}{A_0 \Delta t}$$

Com $M = 132{,}9$ g mol^{-1} e com os outros dados chega-se a $p = 11$ kPa (lembrando que 1 Pa = 1 N m^{-2} = 1 J m^{-3}), ou 83 torr.

Exercício proposto 24.3
Que intervalo de tempo seria necessário para haver a efusão de 1,0 g de átomos de Cs da câmara de efusão mencionada no exemplo anterior?

[260 s]

24.4 PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE UM GÁS PERFEITO

As propriedades de transporte são em geral expressas em termos das chamadas equações "fenomenológicas", ou seja, equações que representam empiricamente as observações experimentais. Essas equações fenomenológicas aplicam-se para todos os tipos de propriedades e meios. Nas próximas seções, definimos as equações para o caso geral e, posteriormente, mostramos como calcular os parâmetros que aparecem nessas equações fenomenológicas.

(a) As equações fenomenológicas

A velocidade de migração de uma propriedade pode ser medida pelo seu **fluxo**, J, a quantidade da grandeza correspondente que passa através de uma certa área, durante um certo intervalo de tempo, dividida pela área e pela duração do intervalo. Se houver movimento de matéria (isto é, de massa, como na difusão), falamos de um **fluxo de matéria** de tantas moléculas por metro quadrado por segundo. Se a propriedade for a energia (como na condução do calor), falamos do **fluxo de energia**, que é expresso em joules por metro quadrado por segundo, e assim por diante.

As observações experimentais das propriedades de transporte mostram que o fluxo de uma propriedade é, comumente, proporcional à derivada primeira de uma outra propriedade, relacionada com a primeira. Por exemplo, o fluxo de matéria que se difunde paralelamente à direção do eixo dos z de um recipiente é proporcional à derivada primeira da concentração:

$$J(\text{matéria}) \propto \frac{d\mathcal{N}}{dz} \qquad (24.18)$$

onde $\mathcal{N}$ é a densidade do número de partículas, com as unidades número de partículas por metro cúbico (m^{-3}). No SI, as unidades de J são número de partículas por metro quadrado por segundo ($m^{-2}s^{-1}$). A proporcionalidade entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração é chamada a **primeira lei de Fick da difusão**. Esta lei mostra que, se a concentração varia muito com a posição, a difusão será rápida. Não há fluxo líquido se a concentração for uniforme isto é ($d\mathcal{N}/dz = 0$). Analogamente, a velocidade de condução de calor (o fluxo de energia associado ao movimento térmico) é proporcional ao gradiente de temperatura:

$$J(\text{energia}) \propto \frac{dT}{dz} \qquad (24.19)$$

No SI, as unidades do fluxo de energia são joules por metro quadrado por segundo ($J\ m^{-2}\ s^{-1}$).

Um valor positivo de J significa que o fluxo tem o sentido dos z positivos; um valor negativo significa que J tem o sentido dos z negativos. Como a massa se difunde no sentido da concentração alta para a baixa, J é positivo se ($d\mathcal{N}/dz$) for negativo (Fig. 24.10). Então, o coeficiente de proporcionalidade na Eq. 24.19 deve ser negativo e simbolizado por $-D$:

$$J(\text{matéria}) = -D\frac{d\mathcal{N}}{dz} \qquad (24.20)$$

A constante D é chamada **coeficiente de difusão**. No SI, é medido em metro quadrado por segundo ($m^2\ s^{-1}$). A energia migra no sentido do gradiente de temperatura decrescente. Raciocínio semelhante ao anterior leva a

$$J(\text{energia}) = -\kappa\frac{dT}{dz} \qquad (24.21)$$

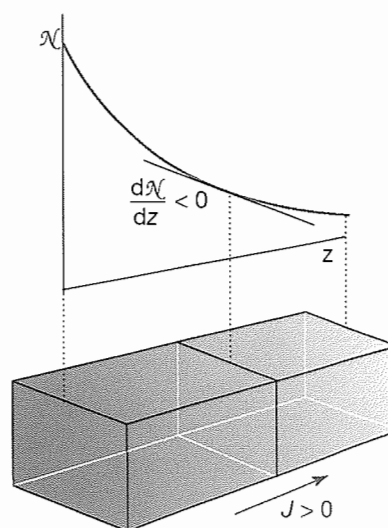



Fig. 24.10 O fluxo de partículas ao longo de um gradiente de concentração. A primeira lei de Fick afirma que o fluxo de matéria (número de partículas que passam por uma área imaginária, durante um certo intervalo de tempo, dividido pela área e pelo intervalo de tempo) é proporcional ao gradiente da densidade numérica da partícula nas vizinhanças da área.

onde κ é a **condutividade térmica**. As unidades SI de κ são joules por kelvin por metro por segundo ($J\ K^{-1}\ m^{-1}\ s^{-1}$). Alguns valores experimentais são dados na Tabela 24.2.

Para se ver a relação entre o fluxo de momento linear e a viscosidade, consideramos um fluido num **escoamento newtoniano**, que pode ser imaginado como ocorrendo através de uma série de camadas de fluido deslizando umas sobre as outras (Fig. 24.11). A camada junto às paredes do vaso é estacionária, e a velocidade das camadas sucessivas varia linearmente com a distância z às paredes. As moléculas movem-se incessantemente de uma camada para outra, cada qual levando consigo a componente x do momento linear que

TABELA 24.2* Propriedades de transporte dos gases a 1 atm

	$\kappa/(J\ K^{-1}\ m^{-1}\ s^{-1})$	$\eta/\mu P$†	
	273 K	273 K	293 K
Ar	0,0163	210	223
CO_2	0,0145	136	147
He	0,1442	187	196
N_2	0,0240	166	176

*Outros valores são dados na *Seção de Dados* no final deste volume.
†$\mu P = 10^{-7}\ kg\ m^{-1}\ s^{-1}$.

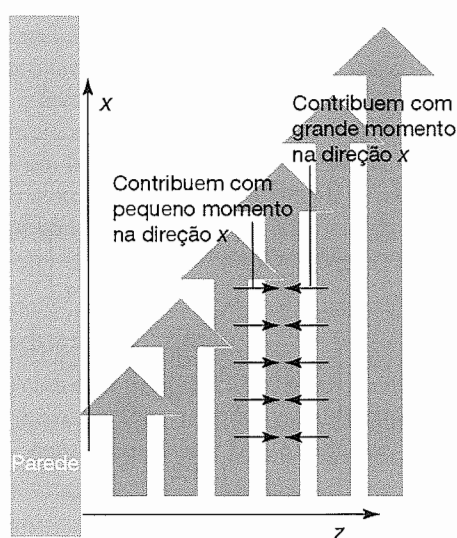



Fig. 24.11 A viscosidade de um fluido provém do transporte de momento linear. Nesta ilustração, o escoamento do fluido é laminar e as partículas levam o momento linear que possuíam numa camada para outra camada. Se a componente x do momento que transportam é grande, aceleram esta segunda camada; se a mesma componente for pequena, retardam a camada.

possuía na camada original. Uma camada será retardada pelas moléculas provenientes de uma outra camada com movimento mais lento, pois essas moléculas têm um momento linear menor na direção x. A mesma camada é acelerada pelas moléculas que vêm de uma outra mais rápida. O efeito retardador resultante é o que se denomina a viscosidade do fluido.

Uma vez que o efeito retardador depende da transferência da componente x do momento linear para a camada, a viscosidade depende do fluxo desta componente x na direção z. O fluxo da componente x do momento linear é proporcional a dv_x/dz, pois não há fluxo resultante do momento quando todas as camadas tiverem a mesma velocidade. Podemos então escrever,

$$J(\text{componente } x \text{ do momento linear}) = -\eta \frac{dv_x}{dz} \quad (24.22)$$

A constante de proporcionalidade, η, é a **viscosidade** do fluido. No SI, tem as unidades quilogramas por metro por segundo (kg m^{-1} s^{-1}). As viscosidades são dadas, freqüentemente, em poise (P), sendo 1 P = 10^{-1} kg m^{-1} s^{-1}. Na Tabela 24.2 aparecem alguns valores experimentais.

(b) Difusão

Veremos agora como a teoria cinética dos gases justifica a lei de Fick e deduziremos as expressões dos coeficientes de transporte de um gás perfeito. Como se demonstra na *Justificativa* a seguir, e como está resumido na Tabela 24.3, a teoria cinética dos gases leva à seguinte expressão para o coeficiente de difusão de um gás perfeito,

$$D = \tfrac{1}{3}\lambda\bar{c} \quad (24.23)°$$

O livre percurso médio, λ, diminui quando a pressão aumenta (Seção 24.1c), de modo que D diminui com a elevação de pressão, e, em virtude disso, a difusão das moléculas do gás é mais lenta a pressões altas. A velocidade média, $\bar{c}$, aumenta com a temperatura (Seção 24.1a), e portanto D também aumenta com a temperatura. Por isso, para um dado gradiente de concentração, as moléculas numa amostra quente se difundem muito mais rapidamente do que as que estiverem numa amostra fria (para um determinado gradiente de concentração). Uma vez que o livre percurso médio aumenta com a diminuição da seção eficaz de colisão das moléculas, o coeficiente de difusão é maior para moléculas pequenas do que para moléculas grandes.

JUSTIFICATIVA 24.5

Considere o esquema da Fig. 24.12. Em média, as moléculas que atravessam a área A em $z = 0$ percorreram cerca de um percurso livre médio, contado a partir da última

TABELA 24.3 Propriedades de transporte dos gases perfeitos

Propriedade	Grandeza transportada	Teoria cinética elementar	Unidades
Difusão	Matéria	$D = \frac{1}{3}\lambda\bar{c}$	m^2 s^{-1}
Condutividade térmica	Energia	$\kappa = \frac{1}{3}\lambda\bar{c}C_{V,m[A]}$ $= \frac{\bar{c}C_{V,m}}{(3\sqrt{2})sN_A}$	J K^{-1} m^{-1} s^{-1}
Viscosidade	Momento linear	$\eta = \frac{1}{3}\lambda\bar{c}m\mathcal{N}$ $= \frac{m\bar{c}}{(3\sqrt{2})\sigma}$	kg m^{-1} s^{-1}

colisão. Então, a densidade numérica de moléculas do sítio de onde vieram é $\mathcal{N}(z)$ estimado em $z = -\lambda$. Esta densidade numérica é dada, aproximadamente, por

$$\mathcal{N}(-\lambda) = \mathcal{N}(0) - \lambda\left(\frac{d\mathcal{N}}{dz}\right)_0 \qquad (24.24)$$

Esta e outras relações semelhantes, que aparecerão no decorrer do texto, baseiam-se no desenvolvimento de Taylor para a função $f(x) = f(0) + (df/dx)_0 x + \cdots$, truncada no segundo termo. O índice 0 indica que a derivada df/dx deve ser calculada em $x = 0$.

O número médio de impactos na superfície imaginária de área A_0, durante o intervalo de tempo Δt, é $Z_w A_0 \Delta t$, com $Z_W = \frac{1}{4}\mathcal{N}\bar{c}$ (Eq. 24.16). Portanto, o fluxo de moléculas da esquerda para a direita, $J(L \rightarrow R)$, proveniente das moléculas que estão à esquerda da área, é dado por

$$J(L \rightarrow R) = \frac{\frac{1}{4}A_0\mathcal{N}(-\lambda)\bar{c}\Delta t}{A_0 \Delta t} = \frac{1}{4}\mathcal{N}(-\lambda)\bar{c} \qquad (24.25a)$$

Há também um fluxo de moléculas da direita para a esquerda. Em média, as moléculas deste fluxo cobrem a distância $z = +\lambda$, a partir de uma posição onde a densidade é $\mathcal{N}(\lambda)$. Portanto,

$$J(L \leftarrow R) = -\frac{1}{4}\mathcal{N}(\lambda)\bar{c} \qquad (24.25b)$$

A densidade média numérica em $z = +\lambda$ é aproximadamente

$$\mathcal{N}(\lambda) = \mathcal{N}(0) + \lambda\left(\frac{d\mathcal{N}}{dz}\right)_0 \qquad (24.26)$$

O fluxo líquido é então

$$\begin{aligned} J_z &= J(L \rightarrow R) + J(L \leftarrow R) \\ &= \tfrac{1}{4}\bar{c}\left\{\left[\mathcal{N}(0) - \lambda\left(\frac{d\mathcal{N}}{dz}\right)_0\right] - \left[\mathcal{N}(0) + \lambda\left(\frac{d\mathcal{N}}{dz}\right)_0\right]\right\} \qquad (24.27) \\ &= -\tfrac{1}{2}\bar{c}\lambda\left(\frac{d\mathcal{N}}{dz}\right)_0 \end{aligned}$$

Esta equação mostra que o fluxo é proporcional à derivada primeira da concentração, o que é a lei de Fick.

Poderia parecer que se pode ter o coeficiente de difusão pela reunião das Eqs. 24.20 e 24.27, pois então $D = \frac{1}{2}\lambda\bar{c}$. Deve-se, porém, ressaltar que o modelo é muito simplificado e que o resultado é pouco mais do que uma estimativa da ordem de grandeza de D. A Fig. 24.13, por exemplo, ilustra um aspecto que não foi levado em conta. Embora uma molécula possa ter iniciado o seu percurso de difusão num ponto muito próximo da área considerada, também é possível que cubra longo percurso antes de

Fig. 24.12 No cálculo da velocidade de difusão de um gás consideram-se os fluxos líquidos de moléculas que chegam a uma área A, vindas de uma distância λ, a montante e a jusante de A, sendo λ o livre percurso médio.

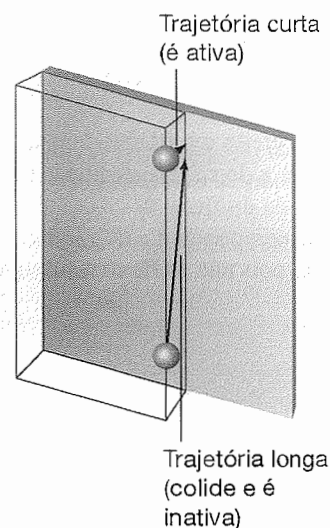



Fig. 24.13 Um efeito que se ignora no modelo simples da difusão é o das partículas que estão muito próximas da área plana de referência, mas seguem trajetória muito oblíqua e, portanto, muito longa. Estas moléculas têm grande probabilidade de colidirem com outras ao longo da trajetória e não chegam à área considerada.

atingir esta área. Ora, se o percurso for muito longo, é muito provável que a molécula colida com outra antes de chegar à área e seja eliminada do processo de difusão, como muitas outras. Para levar em conta este efeito é preciso um bocado de cálculo. O resultado final é o do aparecimento do fator 2/3, que leva a um fluxo menor. Este resultado é que dá a Eq. 24.23.

(c) Condução térmica

De acordo com a teoria cinética dos gases, e como se mostra na *Justificativa* seguinte, a condutividade térmica de um gás perfeito A, com a molaridade [A], é dada por

$$\kappa = \tfrac{1}{3}\lambda\bar{c}C_{V,\mathrm{m}}[\mathrm{A}] \tag{24.28°}$$

em que $C_{V,\mathrm{m}}$ é a capacidade calorífica molar a volume constante.

JUSTIFICATIVA 24.6

De acordo com o teorema da equipartição da energia (Seção 20.3), cada molécula é portadora, em média, de uma energia $\varepsilon = \nu kT$, em que ν é um número da ordem de 1. No caso de partículas monoatômicas, $\nu = \frac{3}{2}$. Quando uma molécula atravessa uma área imaginária no seio do gás, é esta a energia que, em média, é transportada. Imaginemos que a densidade numérica no seio do gás seja uniforme, mas que a temperatura, não. Em média, as moléculas vêm da esquerda depois de cobrirem um percurso livre médio depois da última colisão, na região mais quente, e por isso têm uma energia mais elevada do que as das moléculas na região onde chegam. Também há moléculas que chegam pela direita, depois de cobrirem um percurso livre médio a contar de uma região mais fria. Os dois fluxos de energia que se opõem são

$$J(\mathrm{L}\rightarrow\mathrm{R}) = \tfrac{1}{4}\bar{c}\mathcal{N}\varepsilon(-\lambda) \qquad \varepsilon(-\lambda) = \nu k\left\{T - \lambda\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_0\right\}$$
$$J(\mathrm{L}\leftarrow\mathrm{R}) = -\tfrac{1}{4}\bar{c}\mathcal{N}\varepsilon(\lambda) \qquad \varepsilon(\lambda) = \nu k\left\{T + \lambda\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_0\right\} \tag{24.29}$$

e o fluxo líquido é

$$J_z = J(\mathrm{L}\rightarrow\mathrm{R}) + J(\mathrm{L}\leftarrow\mathrm{R}) = -\tfrac{1}{2}\nu k\lambda\bar{c}\mathcal{N}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_0 \tag{24.30}$$

Como antes, multiplicamos os dois fluxos por 2/3, para levar em conta as moléculas que cobrem percursos muito grandes, e chegamos a

$$J_z = -\tfrac{1}{3}\nu k\lambda\bar{c}\mathcal{N}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_0 \tag{24.31}$$

O fluxo de energia, portanto, é proporcional ao gradiente de temperatura, como queríamos mostrar. A comparação entre esta equação e a Eq. 24.21 leva a

$$\kappa = \tfrac{1}{3}\nu k\lambda\bar{c}\mathcal{N} \tag{24.32}$$

A Eq. 24.28 vem então, pois $C_{V,\mathrm{m}} = \nu kN_\mathrm{A}$ para um gás perfeito, em que [A] é a concentração molar de A. Sabe-se que $\mathcal{N} = N/V = nN_\mathrm{A}/V = N_\mathrm{A}[\mathrm{A}]$.

Como λ é inversamente proporcional à pressão, e, portanto, inversamente proporcional à concentração molar do gás, vem da Eq. 24.28 que a condutividade térmica é independente da pressão. O mecanismo físico desta independência baseia-se na hipótese de que a condutividade térmica deve ser grande quando forem muitas as moléculas presentes para transportar a energia, porém a presença de muitas moléculas limita o livre percurso médio e a energia não pode ser transferida sobre grandes distâncias. Os dois efeitos se equilibram. Verifica-se experimentalmente que a condutividade térmica é realmente independente da pressão, exceto quando a pressão é muito reduzida, e então $\kappa \propto p$. A pressões muito baixas, o livre percurso médio é maior do que as dimensões lineares do vaso que contém o gás, e a distância sobre a qual a energia é transferida é determinada pelo tamanho deste vaso e não pelas outras moléculas presentes. O fluxo continua a ser proporcional ao número de partículas, mas o comprimento sobre o qual há o transporte não mais depende de λ, de modo que $\kappa \propto [\mathrm{A}]$, e, portanto, $\kappa \propto p$.

(d) A viscosidade de um gás perfeito

Vimos que a viscosidade está relacionada ao fluxo do momento linear. Como se mostra na *Justificativa* a seguir, a expressão obtida da teoria cinética dos gases é

$$\eta = \tfrac{1}{3}M\lambda\bar{c}[\mathrm{A}] \tag{24.33°}$$

onde [A] é a molaridade das moléculas do gás e M a respectiva massa molar.

JUSTIFICATIVA 24.7

As moléculas que se deslocam da direita, de uma camada rápida para outra lenta (Fig. 24.14), transportam um momento linear $m\nu_x(l)$ para a camada em $z = 0$. As que se deslocam para a esquerda transportam o momento $mu_x(-\lambda)$ para a mesma camada. Admitindo que a densidade seja uniforme, o fluxo de colisão é $\frac{1}{4}\mathcal{N}\bar{c}$. As molé-

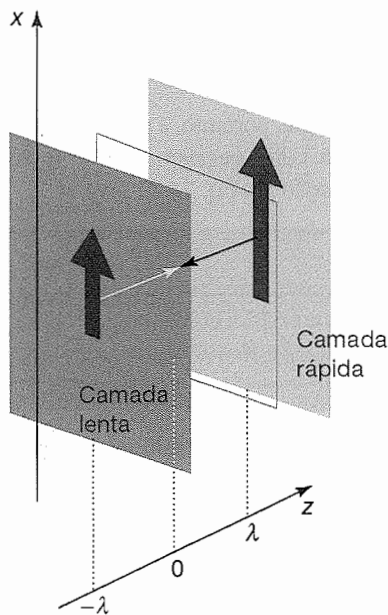



Fig. 24.14 No cálculo da viscosidade de um gás analisa-se a componente x do momento linear transportado de camadas mais rápidas e mais lentas situadas à distância de um livre percurso médio para a camada de referência.

culas vindo da direita transportam, em média, o momento linear dado por

$$mv_x(\lambda) = mv_x(0) + m\lambda\left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0$$

O momento que vem pela esquerda é

$$mv_x(-\lambda) = mv_x(0) - m\lambda\left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0$$

O fluxo líquido da componente x do momento linear na direção z é então

$$J = \tfrac{1}{4}\mathcal{N}\bar{c}\left\{\left[mv_x(0) - m\lambda\left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0\right] - \left[mv_x(0) - m\lambda\left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0\right]\right\}$$

$$= -\tfrac{1}{2}\mathcal{N}m\lambda\bar{c}\left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0$$

Este fluxo é então proporcional ao gradiente de velocidade, como queríamos demonstrar. Se compararmos esta expressão com a Eq. 24.22 e fizermos a correção dos 2/3, já mencionada, chegamos a

$$\eta = \tfrac{1}{3}\mathcal{N}m\lambda\bar{c} \qquad (24.34)$$

que se converte facilmente na Eq. 24.33.

A viscosidade é independente da pressão: $\lambda \propto 1/p$ e [A] $\propto p$, o que leva a $\eta \propto \bar{c}$, que não depende de p. O mecanismo desta independência é semelhante ao que existe na condutividade térmica: quando a pressão é alta, o número de moléculas capazes de transportar o momento linear é grande, mas a distância do transporte é pequena, pois o livre percurso médio também é pequeno. Um resultado surpreendente é o de a viscosidade ser proporcional a $T^{1/2}$, pois $\bar{c} \propto T^{1/2}$. Isto é, a viscosidade de um gás *aumenta* com a temperatura. Esta conclusão é explicada quando nos lembramos de que a temperaturas elevadas as moléculas se movem com maior rapidez, e então o fluxo do momento é também maior.[2]

Há duas técnicas principais de medição das viscosidades dos gases. Uma delas depende da taxa de amortecimento das oscilações de torção de um disco suspenso por um fio e imerso no gás. A meia-vida do decaimento das oscilações depende da viscosidade e das características do aparelho. Nas medidas, efetua-se uma calibração prévia para ter medidas comparativas. O outro método é baseado na **fórmula de Poiseuille**, que dá a vazão de um fluido através de um tubo de raio r:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{(p_1^2 - p_2^2)\pi r^4}{16 l \eta p_0} \qquad (24.35)$$

onde V é o volume escoado, p_1 e p_2 as pressões nas extremidades do tubo de comprimento l, e p_0 a pressão em que o volume é medido.

As medidas confirmam a independência da viscosidade dos gases em relação à pressão num amplo intervalo de pressões. Por exemplo, os resultados para o argônio, de 10^{-3} até 10^2 atm, aparecem na Fig. 24.15, e vemos que η é constante de 0,01 atm até 20 atm. As medidas também confirmam, embora não tão exatamente, a dependência com $T^{1/2}$. A curva pontilhada do gráfico mostra os valores calculados com $\sigma = 22 \times 10^{-20}$ m², o que leva a um diâmetro de colisão de 260 pm. O diâmetro de van der Waals, obtido por medidas de densidades do sólido, é 335 pm. A concordância dos resultados experimentais não é ruim, considerando-se a simplicidade do modelo e, em especial, o desprezo das forças intermoleculares.

Ilustração 24.1

Numa experiência de escoamento do ar para medida da viscosidade pela fórmula de Poiseuille, a 298 K, a amostra de gás fluiu através de tubo com 100 cm de

[2]Veremos na Seção 24.5 que a viscosidade de um líquido *diminui* com a elevação da temperatura, efeito determinado pelas interações moleculares existentes no líquido.

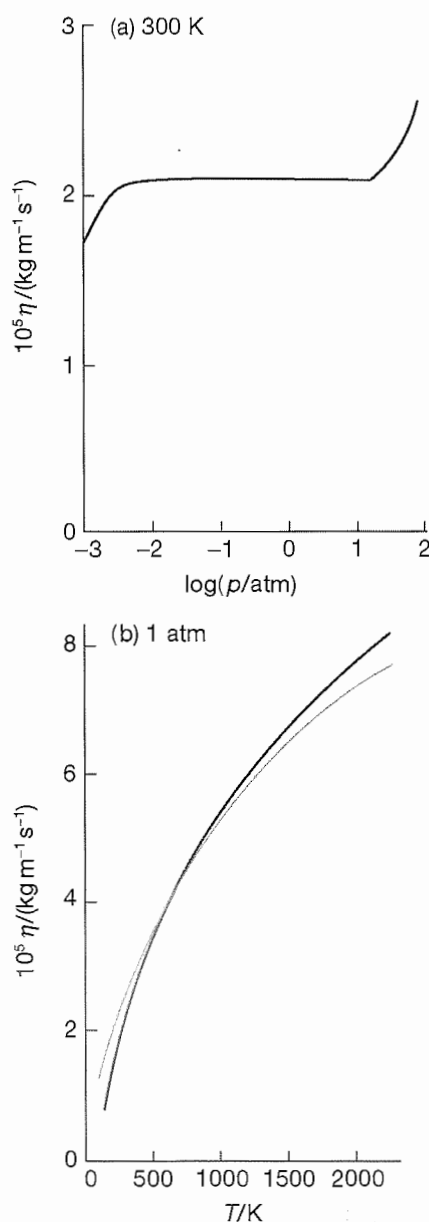



Fig. 24.15 Resultados das medidas experimentais da viscosidade do argônio em função (a) da pressão e (b) da temperatura. A curva pontilhada, em (b), é a dos valores calculados. O ajuste entre a curva observada e a calculada é uma das maneiras de se estimar a seção eficaz de colisão.

Ilustração 24.1 *(continuação)*
comprimento e 1,00 mm de diâmetro interno. A entrada de pressão alta estava a 765 torr e a saída de pressão baixa estava a 760 torr. O volume medido nessa última pressão foi de 90,2 cm³ e levou 100 s para passar pelo tubo capilar. A viscosidade do ar a 298 K é calculada pela equação de Poiseuille (Eq. 24.35), ligeiramente reorganizada:

$$\eta = \frac{(p_1^2 - p_2^2)\pi r^4}{16 l p_0 (dV/dt)}$$

Substituindo-se os dados (com as pressões convertidas em pascais, sendo 1 torr = 133,3 Pa):

$$\eta = \frac{\{(765 \times 133{,}3 \text{ Pa})^2 - (760 \times 133{,}3 \text{ Pa})^2\} \times}{16 \times (1{,}00 \times 10^{-1} \text{ m}) \times (760 \times 133{,}3 \text{ Pa}) \times}$$

$$\frac{\times\, \pi \times (5{,}00 \times 10^{-4} \text{ m})^4}{\times \left(\dfrac{9{,}02 \times 10^{-5} \text{ m}^3}{100 \text{ s}}\right)}$$

$$= 1{,}82 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

onde usamos 1 Pa = 1 kg m^{-1} s^{-2}. A expressão da teoria cinética dá $\eta = 1{,}4 \times 10^{-5}$ kg m^{-1} s^{-1}, e a concordância é bastante razoável. Em geral, as viscosidades são dadas em centipoises (cP), e para os gases em micropoises (μP). A conversão é 1 cP = 10^{-3} kg m^{-1} s^{-1}. A viscosidade do ar a 20 °C é 180 μP.

Exercício proposto 24.4
Que volume seria recolhido na experiência mencionada se o gradiente de pressão fosse duplicado, mantendo-se as outras condições?

[181 cm³]

MOVIMENTO NOS LÍQUIDOS

Na Seção 21.8 esboçamos o que se conhece sobre a estrutura dos líquidos simples. Neste capítulo consideramos o movimento especialmente simples de íons através de um líquido e vemos como as informações fornecidas por este movimento podem ser aproveitadas para inferir o comportamento das espécies que não têm carga elétrica.

24.5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O movimento das moléculas nos líquidos pode ser investigado por vários métodos. As medições dos tempos de relaxação na ressonância magnética nuclear e na relaxação do spin do elétron (Seção 18.5b) podem ser interpretadas em termos das mobilidades das moléculas e podem ser usadas para mostrar que as moléculas grandes, nos fluidos viscosos, giram por uma seqüência de ângulos pequenos (cerca de 5°), enquanto as pequenas moléculas, nos fluidos não-viscosos, giram por ângulos de cerca de 1 radiano (57°) em cada etapa. Outra técnica importante de observação é a do **espalhamento inelástico de nêutrons**, em que se medem as variações da energia dos nêutrons que passam através de uma amostra para interpretá-las em função do movimento das partículas. A mesma técnica é usada para examinar a dinâmica interna das macromoléculas.

As medições de viscosidade são mais comuns do que essas técnicas (Tabela 24.4). Para que uma molécula se desloque num líquido, ela deve adquirir pelo menos uma certa energia mínima para escapar das moléculas vizinhas. A probabilidade de uma molécula ter uma energia pelo menos igual a E_a é proporcional a $e^{-E_a/RT}$, de modo que a mobilidade das moléculas no líquido deve obedecer ao mesmo tipo de dependência em relação à temperatura. Como a viscosidade, η, é inversamente proporcional à mobilidade das partículas, devemos ter

$$\eta \propto e^{E_a/RT} \tag{24.36}$$

(Observe o sinal positivo do expoente.) Esta expressão mostra que a viscosidade deve diminuir notavelmente com a elevação da temperatura. É o comportamento que se verifica experimentalmente, pelo menos em intervalos de temperatura razoavelmente estreitos (Fig. 24.16). A energia de ativação típica da viscosidade é comparável à energia potencial média das interações moleculares.

Um problema envolvido com as medições de viscosidade é o da variação da densidade do líquido ao ser aquecido, que contribui significativamente para a variação da viscosidade. Assim, a dependência entre a viscosidade e a temperatura, a volume constante, quando a densidade é constante, é muito menos pronunciada do que a mesma dependência a pressão constante. As forças intermoleculares entre as moléculas do líquido determinam o valor de E_a, mas o cálculo deste valor é muito difícil e é um problema ainda sem solução. Em temperaturas baixas, a viscosidade da água diminui com a elevação da pressão. Este comportamento é compatível com a ruptura de ligações hidrogênio.

TABELA 24.4* Viscosidades dos líquidos a 298 K, $\eta/(10^{-3}\text{kg m}^{-1}\text{ s}^{-1})$

Líquido	η
Água†	0,891
Benzeno	0,601
Mercúrio	1,55
Pentano	0,224

*Outros valores são dados na *Seção de Dados* no final deste volume.
†A viscosidade da água corresponde a 0,891 cP.

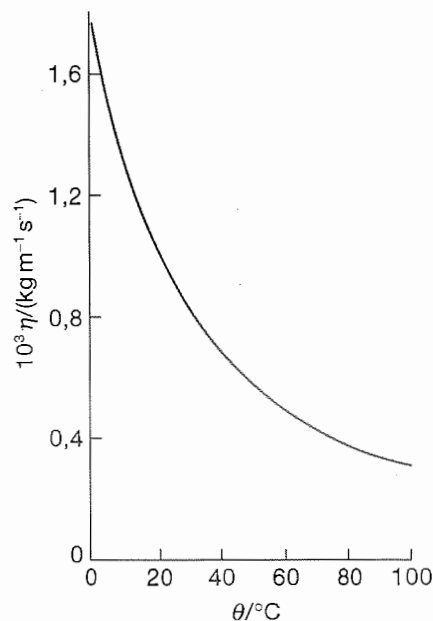



Fig. 24.16 Dependência entre a viscosidade da água e a temperatura, obtida experimentalmente. Quando a temperatura se eleva, aumenta o número de moléculas que podem escapar do poço de potencial formado pelas moléculas vizinhas e o líquido fica mais fluido. Um gráfico de ln η contra $1/T$ é o de uma reta (pelo menos num intervalo pequeno de temperatura) com coeficiente angular positivo.

24.6 CONDUTIVIDADES DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Consegue-se uma compreensão mais profunda sobre o movimento das moléculas pelo estudo do movimento dos íons em solução, pois é possível deslocar esses íons pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos imersos na amostra. Pelo estudo do transporte de carga através das soluções eletrolíticas é possível construir um quadro sobre o que acontece e, em alguns casos, extrapolar as conclusões para espécies que têm carga nula, isto é, para as moléculas neutras.

(a) Condutância e condutividade

A medida fundamental para estudar o movimento de íons em solução é a da resistência elétrica, R, da solução. A **condutância**, G, de uma solução é o inverso da sua resistência R: $G = 1/R$. Como a resistência vem em ohms, Ω, a condutância vem em Ω^{-1}. O inverso de ohm também é chamado mho, mas a denominação recomendada no SI é siemens, S, e $1\ S = 1\ \Omega^{-1} = 1\ C\ V^{-1}\ s^{-1}$. A condutância de uma amostra diminui com o seu comprimento l e aumenta com a área da sua seção reta A. Então podemos escrever

$$G = \frac{\kappa A}{l} \qquad (24.37)$$

em que κ é a **condutividade**. Com a condutância em siemens e com as dimensões geométricas em metros, a unidade SI de condutividade é o siemens por metro ($S\ m^{-1}$).

A condutividade de uma solução depende do número de íons presentes, e é normal usar a **condutividade molar**, Λ_m, definida por

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \qquad (24.38)$$

em que c é a molaridade do eletrólito. A unidade SI de condutividade molar é o siemens metro quadrado por mol ($S\ m^2\ mol^{-1}$), e os valores típicos são da ordem de $10\ mS\ m^2\ mol^{-1}$ (onde $1\ mS = 10^{-3}\ S$).

Observa-se que a condutividade molar de um eletrólito varia com a concentração. Uma das razões desta variação é a possibilidade de o número de íons em solução não ser proporcional à concentração do eletrólito. Por exemplo, a concentração dos íons numa solução de um ácido fraco depende, de maneira complicada, da concentração do ácido, e a duplicação da concentração não provoca a duplicação do número de íons. Outra razão é a interação forte de um íon com os outros, que faz a condutividade da solução não ser exatamente proporcional ao número de íons presentes.

A dependência entre as condutâncias molares e a concentração indica que há duas classes de eletrólitos. A característica de um **eletrólito forte** é ter uma condutividade molar que depende pouco da concentração molar (e, em geral, diminui pouco quando a concentração aumenta, Fig. 24.17). A característica de um **eletrólito fraco** é que a sua condutividade molar tem um comportamento normal em concentrações vizinhas a zero, mas rapidamente decrescente para valores muito baixos quando a concentração aumenta. A classificação depende do solvente, além de depender, como é claro, do soluto. O cloreto de lítio, por exemplo, é um eletrólito forte em água, mas fraco em propanona.

(b) Eletrólitos fortes

Os eletrólitos fortes são substâncias que se encontram praticamente totalmente ionizadas em solução. Compreendem os

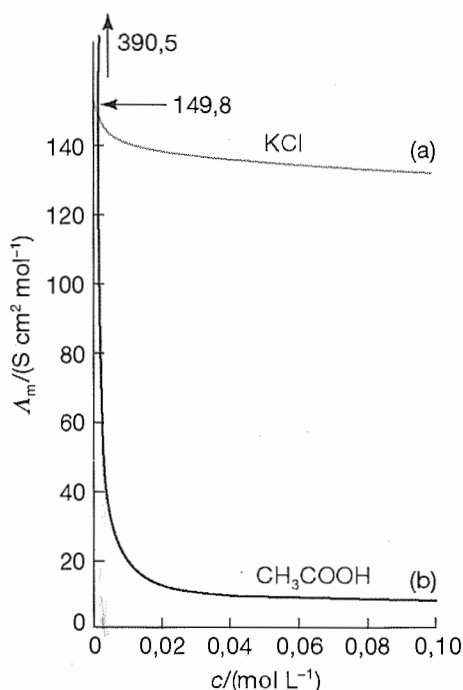



Fig. 24.17 Dependência entre a condutividade molar e a concentração (a) de um eletrólito forte típico (cloreto de potássio em solução aquosa) e (b) de um eletrólito fraco típico (ácido acético em solução aquosa).

sólidos iônicos e os ácidos fortes. Em virtude da ionização completa, a concentração dos íons em solução é proporcional à concentração do eletrólito forte.

Numa extensa série de medidas durante o século XIX, Friedrich Kohlrausch mostrou que, em concentrações baixas, as condutâncias molares dos eletrólitos fortes variam linearmente com a raiz quadrada da concentração:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - \mathcal{K} c^{1/2} \qquad (24.39)$$

Esta expressão é chamada **lei de Kohlrausch**. A constante Λ_m° é a **condutividade molar limite**, isto é, a condutividade molar no limite da concentração nula (quando então os íons estão infinitamente separados um do outro e não interagem entre si). A constante $\mathcal{K}$ depende mais da estequiometria do eletrólito (isto é, se a sua fórmula é MA ou M_2A, etc.) do que da natureza dos íons. Mostraremos, adiante, que a dependência de Λ_m com $c^{1/2}$ é decorrente da interação entre os íons: quando uma carga é transportada ionicamente, íons com uma certa carga passam nas proximidades do íon central retardando o seu movimento.

Kohlrausch também foi capaz de mostrar que Λ_m° pode ser expressa como a soma das contribuições de cada íon individualmente. Se a condutividade molar limite dos cátions

TABELA 24.5* Condutividades iônicas limite em água a 298 K, $\lambda/(\text{mS m}^2\ \text{mol}^{-1})$

H^+	34,96	OH^-	19,91
Na^+	5,01	Cl^-	7,63
K^+	7,35	Br^-	7,81
Zn^{2+}	10,56	SO_4^{2-}	16,00

*Outros valores são dados na *Seção de Dados* no final deste volume.

for λ_+ e a dos ânions for λ_-, então a **lei da migração independente dos íons**, de Kohlrausch, estabelece que

$$\Lambda_m^\circ = \nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_- \qquad (24.40)^\circ$$

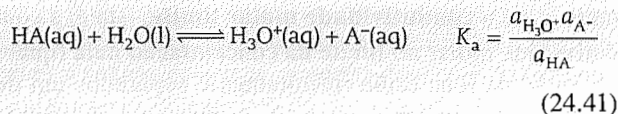
onde ν_+ e ν_- são os números de cátions e de ânions por fórmula unitária do eletrólito (por exemplo, $\nu_+ = \nu_- = 1$ no caso do HCl, NaCl e $CuSO_4$, mas $\nu_+ = 1$ e $\nu_- = 2$ no caso do $MgCl_2$). Este resultado simples, que pode ser compreendido com base na migração independente dos íons no limite de concentração nula (diluição infinita), leva a previsão da condutividade molar a diluição infinita de qualquer eletrólito forte, a partir dos dados da Tabela 24.5.

Ilustração 24.2
A condutividade molar limite do $BaCl_2$ em água, a 298 K, é

$$\Lambda_m^\circ = (12{,}72 + 2 \times 7{,}63)\ \text{mS m}^2\ \text{mol}^{-1} = 27{,}98\ \text{mS m}^2\ \text{mol}^{-1}$$

(c) Eletrólitos fracos

Os eletrólitos fracos não estão completamente ionizados em solução. Entre eles contam-se os ácidos fracos de Brønsted e as bases fracas de Brønsted, como o CH_3COOH e o NH_3. A dependência acentuada entre a concentração e a condutividade molar provém do deslocamento do equilíbrio de dissociação

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad K_a = \frac{a_{H_3O^+}a_{A^-}}{a_{HA}} \qquad (24.41)$$

que avança para os produtos em molaridades baixas.

A condutividade depende do número de íons em solução e, portanto, **grau de ionização**, α, do eletrólito. Para o caso de ácidos fracos denomina-se **grau de desprotonação.** O grau de ionização (desprotonação) se define de modo que, para o ácido HA com molaridade c, se tem no equilíbrio

$$[H_3O^+] = \alpha c \qquad [A^-] = \alpha c \qquad [HA] = (1-\alpha)c \qquad (24.42)$$

Ignorando os coeficientes de atividade, a constante de dissociação do ácido, K_a, é dada aproximadamente por

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \qquad (24.43)^\circ$$

de onde vem

$$\alpha = \frac{K_a}{2c}\left\{\left(1 + \frac{4c}{K_a}\right)^{1/2} - 1\right\} \qquad (24.44)^\circ$$

O ácido está completamente desprotonado na diluição infinita e a sua condutividade molar é então Λ_m°. Como somente a fração α está realmente presente como íons numa solução real, a condutividade molar que se mede Λ_m é dada por

$$\Lambda_m = \alpha\Lambda_m^\circ \qquad (24.45)^\circ$$

onde α é dado pela Eq. 24.44.

Ilustração 24.3
A condutividade molar do $CH_3COOH(aq)$ 0,0100 M, a 298 K, é igual a $\Lambda_m = 1{,}65\ \text{mS m}^2\ \text{mol}^{-1}$. O grau de desprotonação, α, é calculado pela Eq. 24.45 com $\Lambda^\circ_m = 39{,}05\ \text{mS m}^2\ \text{mol}^{-1}$ (Tabela 24.5). Portanto, $\alpha = 0{,}0423$. A constante de dissociação do ácido, K_a, é dada pela Eq. 24.43, $K_a = 1{,}9 \times 10^{-5}$.

Exercício proposto 24.5
A condutividade molar do HCOOH(aq) 0,0250 M é 4,61 mS m² mol⁻¹. Determine o pK_a do ácido.

[3,44]

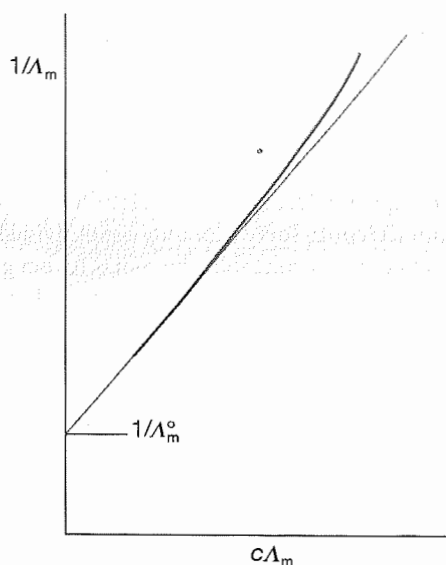



Fig. 24.18 Gráfico para a determinação da condutividade molar limite pela extrapolação de medidas experimentais para a diluição infinita.

De posse de K_a, as Eqs. 24.44 e 24.45 levam à dependência entre a condutividade molar e a concentração. O resultado concorda bastante bem com a curva experimental da Fig. 24.17. Podemos usar, com mais proveito, a dependência entre Λ_m e a concentração nas medidas da condutividade molar limite. Inicialmente, reordenamos a Eq. 24.43 na forma

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha c}{K_a} \qquad (24.46)°$$

Então, usando a Eq. 24.45 obtemos à **lei da diluição de Ostwald**:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\circ} + \frac{\Lambda_m c}{K_a(\Lambda_m^\circ)^2} \qquad (24.47)°$$

Esta equação mostra que se $1/\Lambda_m$ for representado contra $c\Lambda_m$, a interseção em $c = 0$ será $1/1/\Lambda_m^\circ$ (Fig. 24.18).

24.7 MOBILIDADES DOS ÍONS

Para interpretar as medidas de condutividade devemos saber a razão de os íons se deslocarem com velocidades diferentes, de terem condutividades molares diferentes e de as condutividades molares dos eletrólitos fortes serem função decrescente da raiz quadrada da molaridade. A idéia central a ser desenvolvida nesta seção é a de que, embora o movimento de um íon em solução seja sempre aleatório, a presença de um campo elétrico introduz uma componente orientada do movimento e há uma migração do íon através da solução.

(a) A velocidade de migração

Quando a diferença de potencial entre dois eletrodos planos paralelos, afastados de uma distância l, for $\Delta\phi$, os íons em solução entre os eletrodos sofrem a ação de um campo elétrico cujo módulo é

$$\mathcal{E} = \frac{\Delta\phi}{l} \qquad (24.48)$$

Neste campo, um íon com a carga[3] ze sofre uma força cujo módulo é

$$\mathcal{F} = ze\mathcal{E} = \frac{ze\Delta\phi}{l} \qquad (24.49)$$

Um cátion responde à aplicação do campo sendo acelerado para o eletrodo negativo e um ânion sendo acelerado para o eletrodo positivo. Este movimento acelerado, porém, é de curta duração. À medida que o íon se desloca através do solvente, sofre uma força de atrito retardadora, $\mathcal{F}_{atr}$ proporcional à sua velocidade. Se admitirmos que a lei de Stokes (Eq. 22.34) do deslocamento de uma esfera de raio a e velocidade s se aplica na escala microscópica dos íons (as medições de ressonância magnética mostram que muitas vezes a lei dá, pelo menos, a ordem de grandeza correta), podemos escrever que a força retardadora é dada por

$$\mathcal{F}_{atr} = fs \qquad f = 6\pi\eta a \qquad (24.50)$$

As duas forças atuam em direções opostas e os íons adquirem rapidamente uma velocidade terminal, a **velocidade de migração**, quando uma força equilibra a outra. Nestas circunstâncias tem-se

$$s = \frac{ze\mathcal{E}}{f} \qquad (24.51)$$

A velocidade de migração de um íon é, portanto, proporcional à força do campo aplicado. Escrevemos

$$s = u\mathcal{E} \qquad (24.52)$$

em que u é a **mobilidade** iônica (Tabela 24.6). A comparação das Eqs. 24.51 e 24.52, e o uso da Eq. 24.50 mostram que

$$u = \frac{ze}{f} = \frac{ze}{6\pi\eta a} \qquad (24.53)$$

Ilustração 24.4

Para ter uma estimativa de ordem de grandeza, tomemos $z = 1$, e a o raio de um íon como o Cs^+ (que é representativo dos íons pequenos com a respectiva esfera de hidratação), igual a 170 pm. A viscosidade é $\eta = 1{,}0$ cP ($1{,}0 \times 10^{-3}$ kg m^{-1} s^{-1}, Tabela 24.4). Então $u \approx 5 \times 10^{-8}$ m^2 V^{-1} s^{-1}. Assim, quando houver uma diferença de potencial de 1 V sobre uma distância de 1 cm na solução (de modo que $\mathcal{E} = 100$ V m^{-1}), a velocidade de migração é da ordem de 5 μm s^{-1}. Esta velocidade pode parecer muito

TABELA 24.6* Mobilidades iônicas na água a 298 K, $u/(10^{-8}$ m^2 s^{-1} V$^{-1})$

H^+	36,23	OH^-	20,64
Na^+	5,19	Cl^-	7,91
K^+	7,62	Br^-	8,09
Zn^{2+}	5,47	SO_4^{2-}	8,29

*Outros valores são dados na *Seção de Dados* no final deste volume.

[3]Neste capítulo omitimos os sinais das cargas a fim de evitarem-se complicações na notação.

Ilustração 24.4 *(continuação)*
baixa, mas não o é na escala molecular. Corresponde a um íon percorrer, em um segundo, o espaço correspondente a cerca de 10^4 moléculas do solvente.

Uma vez que a velocidade de migração dá a velocidade do transporte de carga, a condutividade de uma solução deve diminuir com a elevação da viscosidade da solução e com o aumento do tamanho do íon. As experiências confirmam essas conclusões no caso de íons volumosos (como R_4N^+ ou RCO_2^-), mas não no caso de íons pequenos. Por exemplo, as condutividades molares dos íons de metais alcalinos aumentam do Li^+ para o Cs^+ (Tabela 24.6), embora os raios iônicos cresçam na mesma seqüência de íon. Resolve-se a aparente contradição quando se assinala que a, o raio da fórmula de Stokes, é o **raio hidrodinâmico** (ou "raio de Stokes") do íon, isto é, o seu raio efetivo em solução levando em conta as moléculas de H_2O que o íon arrasta na sua esfera de hidratação. Os íons pequenos geram, localmente, campos elétricos mais intensos do que os grandes,[4] de modo que os íons pequenos são mais solvatados do que os grandes. Assim, um íon de pequeno raio iônico pode ter um raio hidrodinâmico grande, pois arrasta muitas moléculas do solvente através da solução quando ele migra. As moléculas de H_2O de hidratação são, no entanto, muito lábeis. Investigações de ressonância magnética nuclear e de trocas de isótopos mostraram que a permuta entre as moléculas na esfera de coordenação de um íon e as moléculas no seio do solvente é muito rápida.

O próton, embora seja muito pequeno, tem uma condutividade molar muito elevada (Tabela 24.6)! As técnicas de RMN do próton e do ^{17}O mostram que o intervalo de tempo característico de um próton passar de uma molécula para a vizinha é cerca de 1,5 ps. Este intervalo de tempo é comparável ao que uma molécula de água leva para se reorientar e girar cerca de 1 rad (entre 1 e 2ps), conforme mostram experiências de espalhamento inelástico de nêutrons. Assim, de acordo com o **mecanismo de Grotthuss**,[5] há um movimento real de um próton que envolve a reorganização das ligações num grupo de moléculas de água. Há, no entanto, muita controvérsia em torno da questão. Atualmente, a atenção está concentrada na unidade $H_9O_4^+$, em que o íon H_3O^+, quase plano-triangular,[6] está ligado fortemente a três moléculas de H_2O de solvatação. Este aglomerado de átomos está, por sua vez, hidratado, mas as ligações hidrogênio da esfera secundária são mais fracas que as da esfera primária. Acredita-se que a etapa determinante da velocidade do processo seja o rompimento de uma das ligações hidrogênio fracas dessa esfera secundária (Fig. 24.19a). Depois de haver o rompimento da ligação, e de a molécula libertada ter girado alguns graus (o que dura cerca de 1 ps), há um ajustamento rápido dos comprimentos de ligação no aglomerado restante e forma-se um cátion $H_5O_2^+$ com a estrutura $H_2O \cdots H^+ \cdots OH_2$ (Fig. 24.19b). Logo depois desta reorganização, forma-se um novo aglomerado $H_9O_4^+$ graças a moléculas de água que assumem posições favoráveis à entrada na esfera secundária de hidratação. A carga positiva, porém, está agora localizada numa molécula à direita da posição inicial (Fig. 24.19c). Conforme este modelo, não há movimento coordenado de um próton ao longo de uma cadeia de moléculas. O próton salta, simplesmente, de um sítio para outro vizinho, com energia de ativação baixa. O modelo é compatível com a observação de a condutividade molar dos prótons aumentar com a elevação da pressão, pois este aumento favorece a ruptura das ligações hidrogênio na água. A mo-

Fig. 24.19 O mecanismo de condução na água, conforme proposta de N. Agmon (*Chem. Phys. Letts.* **244**, 456 (1995)). Há transferência de próton entre duas moléculas vizinhas quando uma molécula tem uma posição que permite que uma ligação hidrogênio O—H···O se transforme numa ligação hidrogênio O···H—O. Veja o texto com a descrição das etapas.

[4] O campo elétrico na superfície de uma esfera de raio r é proporcional a ze/r^2, de modo que quanto menor for o raio mais forte será o campo.

[5] A denominação do mecanismo prende-se ao modelo proposto há muito tempo por von Grotthuss, que imaginava o transporte de carga na água como o resultado de cadeias de dipolo.

[6] Na fase gasosa, o H_3O^+ é piramidal triangular.

bilidade do NH_4^+ em amônia líquida também é anômala e provavelmente ocorre por um mecanismo análogo.

(b) Mobilidade e condutividade

A utilidade das mobilidades iônicas se manifesta na relação que elas proporcionam entre as grandezas acessíveis às medidas e às grandezas teóricas. Como primeira etapa para desvelar esta relação, mostramos na *Justificativa 24.8* a seguinte equação entre a mobilidade iônica e a condutividade molar:

$$\lambda = zuF \qquad (24.54)°$$

em que F é a constante de Faraday ($F = N_A e$).

JUSTIFICATIVA 24.8

Para manter a simplicidade dos cálculos, ignoraremos os sinais na dedução seguinte, operando somente com os valores das grandezas. A direção do fluxo de íons é fácil de determinar pelo simples senso comum.

Imaginemos uma solução de eletrólito forte, completamente dissociado, a uma molaridade c. Seja ν_+ o número de cátions de carga z_+e gerados por uma fórmula unitária do eletrólito e ν_- o número de ânions com a carga z_-e. A molaridade de cada íon será então νc (com $\nu = \nu_+$ ou $\nu = \nu_-$, conforme o caso), e a densidade numérica de cada tipo de íon será, analogamente, $\nu c N_A$. O número de íons de uma espécie que atravessa uma área imaginária A durante o intervalo de tempo Δt é igual ao número de íons que estiverem à distância $s\Delta t$ (Fig. 24.20) desta área e, portanto, ao número no volume $s\Delta t A$. (O raciocínio é semelhante ao que fizemos na Seção 24.1 para determinar a pressão de um gás.) O número de íons de cada espécie nesse volume é $s\Delta t A\, \nu c N_A$. O fluxo através da área considerada (isto é, o número de cada tipo de íon que passa através da área dividido pelo valor da área e pela duração do intervalo de tempo) é então

$$J(\text{íons}) = \frac{s\Delta t A \nu c N_A}{A\Delta t} = s\nu c N_A$$

Cada íon é portador da carga ze, e então o fluxo de carga é

$$J(\text{carga}) = zs\nu ce N_A = zs\nu cF$$

uma vez que $s = u\mathcal{E}$ o fluxo é

$$J(\text{carga}) = zu\nu cF\mathcal{E}$$

A corrente I, através da área, provocada pelo movimento dos íons que estamos analisando é igual ao fluxo da carga multiplicado pela área:

$$I = JA = zu\nu cF\mathcal{E}A$$

Como o campo elétrico é igual ao gradiente do potencial, $\Delta\phi/l$, podemos escrever

$$I = \frac{zu\nu cFA\Delta\phi}{l} \qquad (24.55)$$

A corrente e o potencial relacionam-se pela lei de Ohm,

$$I = \frac{\Delta\phi}{R} = G\Delta\phi = \frac{\kappa A\Delta\phi}{l}$$

onde fizemos, usando a Eq. 24.37, $G = \kappa A/l$. Observe que a proporcionalidade entre a corrente e a diferença de potencial ($I \propto \Delta\phi$) é mais um exemplo de uma equação fenomenológica de fluxo, como as outras apresentadas na Seção 24.4a. As duas últimas expressões levam a $\kappa = zu\nu cF$. A divisão pela molaridade dos íons, νc, leva à Eq. 24.54.

Fig. 24.20 No cálculo da corrente, todos os cátions à distância $s_+\Delta t$ (isto é, os cátions no volume $s_+A\Delta t$) passarão pela área A. Os ânions no volume correspondente no outro lado da superfície contribuem, de maneira semelhante, para a corrente.

A Eq. 24.54 aplica-se aos cátions e aos ânions. Então, para a solução no limite da concentração nula (isto é, na diluição infinita, onde inexistem interações iônicas),

$$\Lambda_m^\circ = (z_+u_+\nu_+ + z_-u_-\nu_-)F \qquad (24.56)°$$

No caso de um eletrólito simétrico z:z (por exemplo, $CuSO_4$, com $z = 2$), esta equação simplifica-se e tem-se

$$\Lambda_m^\circ = z(u_+ + u_-)F \qquad (24.57)°$$

Ilustração 24.5

Estimamos, anteriormente, a mobilidade iônica como sendo, nos casos típicos, da ordem de 5×10^{-8} m² V⁻¹ s⁻¹. Então, com $z = 1$ para o cátion e para o ânion, podemos estimar que a condutividade molar limite, nos casos representativos, é da ordem de 10 mS m² mol⁻¹,

Ilustração 24.5 *(continuação)*
que está de acordo com os valores experimentais. O valor medido para o KCl, por exemplo, é de 15 mS m^2 mol^{-1}.

(c) Números de transporte

O **número de transporte**, $t_\pm$, se define como a fração da corrente total transportada pelos íons de uma determinada espécie. Para uma solução com duas espécies de íons, os números de transporte dos cátions (t_+) e dos ânions (t_-) são

$$t_\pm = \frac{I_\pm}{I} \quad [24.58]$$

onde $I_\pm$ é a corrente pertinente aos cátions (I_+) ou aos ânions (I_-) e I é a corrente total que passa através da solução. Como a corrente total é a soma das correntes de cátions e de ânions, segue-se que

$$t_+ + t_- = 1 \quad (24.59)$$

O **número de transporte limite**, $t_\pm^\circ$ é definido de maneira semelhante, considerando-se porém a solução do eletrólito a diluição infinita. Analisaremos somente estes valores limites, o que evita os problemas das interações iônicas.

A corrente associada a cada tipo de íon está relacionada com a mobilidade do íon pela Eq. 24.55. Então, a relação entre $t_\pm^\circ$ e $u_\pm$ é

$$t_\pm^\circ = \frac{z_\pm \nu_\pm u_\pm}{z_+\nu_+u_+ + z_-\nu_-u_-} \quad (24.60)^\circ$$

Entretanto, como $z_+\nu_+ = z_-\nu_-$ para todas as espécies iônicas, a Eq. 24.60 simplifica-se para

$$t_\pm^\circ = \frac{u_\pm}{u_+ + u_-} \quad (24.61)^\circ$$

Além disso, as condutividades iônicas estão relacionadas às mobilidades pela Eq. 24.54, e vem então da Eq. 24.60 que

$$t_\pm^\circ = \frac{\nu_\pm\lambda_\pm}{\nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_-} = \frac{\nu_\pm\lambda_\pm}{\Lambda_m^\circ} \quad (24.62)^\circ$$

e daí, para cada tipo de íon,

$$\nu_\pm\lambda_\pm = t_\pm^\circ \Lambda_m^\circ \quad (24.63)^\circ$$

Conseqüentemente, como existem maneiras independentes de se medirem os números de transporte dos íons, podemos determinar as condutividades iônicas e (através da Eq. 24.54) as mobilidades iônicas.

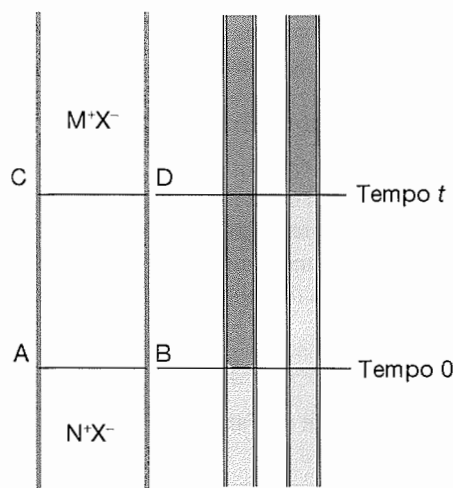



Fig. 24.21 No método da fronteira móvel para a medida do número de transporte, a distância coberta pelo deslocamento da fronteira na passagem da corrente elétrica é medida num intervalo de tempo. Todos os íons M no volume entre AB e CD cruzam a área em CD se a fronteira passou de AB para CD.

(d) A medida dos números de transporte

Um dos métodos mais usados para medir números de transporte é o **método da fronteira móvel**. Nele se acompanha o movimento de uma fronteira entre duas soluções iônicas que têm uma espécie iônica em comum e são percorridas por uma corrente.

Seja MX o sal de interesse e NX um outro sal que forma uma solução mais densa do que a primeira. A solução de NX é a **solução indicadora**, e ocupa a parte inferior de um tubo vertical de área de seção reta A (Fig. 24.21). A solução de MX, que é chamada de **solução principal**, ocupa a parte de cima do tubo vertical. Há uma fronteira nítida entre as duas soluções. A solução indicadora deve ser mais densa do que a outra e a mobilidade dos íons M deve ser maior do que a dos íons N.[7] Assim, se houver difusão dos íons M para a solução de baixo, os íons difundidos serão impelidos pelo campo elétrico com maior velocidade que os íons N e a fronteira entre as duas soluções logo se refaz. A interpretação da experiência faz uso da relação (veja a *Justificativa* seguinte) entre a distância, l, coberta pelo deslocamento da fronteira durante o intervalo de tempo Δt, quando a corrente I passa através do tubo por um período Δt:

$$t_+ = \frac{z_+ clAF}{I\Delta t} \quad (24.64)$$

[7]Um procedimento particular é o de operar com uma solução ligeiramente alcalina do íon investigado à qual se adiciona o indicador azul de bromotimol. O eletrodo que fica na parte de baixo da montagem é de cádmio. Este eletrodo gera íons Cd^{2+} que são lentos e ligeiramente ácidos (o cádmio hidratado é um ácido de Brønsted). A fronteira fica nítida pela mudança de cor do indicador.

Então, a medida da distância percorrida permite que seja calculado o número de transporte, de onde se calculam, por sua vez, a condutividade e a mobilidade dos íons.

JUSTIFICATIVA 24.9

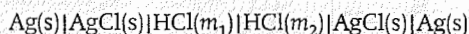
Quando uma corrente I passa durante o intervalo de tempo Δt através do tubo, a fronteira se desloca de AB para CD, e então todos os íons M no volume entre estas duas posições cruzaram a área em CD. Este número é $clAN_A$, e a carga que os íons M transferem através da área é z_+clAeN_A. Ora, a carga *total* transferida pela corrente I no intervalo de tempo Δt é $I\Delta t$. Portanto, a fração devida ao movimento dos íons M, que é o número de transporte destes íons, é dada pela Eq. 24.64.

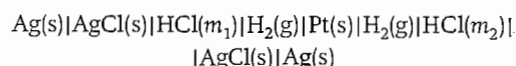
Um outro método de medida é o **método de Hittorf**. Uma célula eletrolítica é dividida em três compartimentos e uma carga $I\Delta t$ circula entre os eletrodos. A quantidade de cátions que descarregam no catodo é $I\Delta t/z_+F$, mas uma quantidade de cátions $t_+I\Delta t/z_+F$ migra e entra no compartimento catódico. A variação líquida do número de moles nesse compartimento é então

$$\text{Variação líquida} = (t_+ - 1)\frac{I\Delta t}{z_+F} = -t_-\frac{I\Delta t}{z_+F} \quad (24.65)$$

Então, pela medida da variação da composição no compartimento catódico, calcula-se o número de transporte T_-. Analogamente, a variação da composição no compartimento anódico é $-t_+I\Delta t/z_-F$, o que leva à determinação do número de transporte do cátion, t_+.

É também possível determinar os números de transporte mediante pilhas galvânicas apropriadas. Em particular, a medida pode ser realizada em uma **pilha de concentração com transferência**. Essa pilha tem uma fronteira entre duas soluções líquidas que é atravessada pelos íons que migram de um dos compartimentos eletródicos para o outro. Um exemplo é o da pilha

$$Ag(s)|AgCl(s)|HCl(m_1)|HCl(m_2)|AgCl(s)|Ag(s)$$

cujo potencial em corrente nula é E_t. Os eletrodos são reversíveis em relação aos ânions (Cl^-). A pilha correspondente sem transferência é

$$Ag(s)|AgCl(s)|HCl(m_1)|H_2(g)|Pt(s)|H_2(g)|HCl(m_2)|$$
$$|AgCl(s)|Ag(s)$$

cujo potencial de corrente nula é E. Mostra-se na *Justificativa* a seguir que

$$E_t = 2t_+E \quad (24.66)$$

Assim, a medida dos potenciais das duas pilhas leva ao número de transporte do *contra-íon* do íon em relação ao qual os eletrodos são reversíveis (neste caso, com as pilhas anteriores, pode-se medir do número de transporte do H^+).

JUSTIFICATIVA 24.10

O raciocínio é semelhante ao da análise do método de Hittorf. Imaginemos a passagem de 1 mol de elétrons através da pilha de concentração com transferência exemplificada anteriormente. No compartimento eletródico da direita, forma-se 1 mol de Cl^-, e t_- moles de Cl^- migram para fora do compartimento, através da fronteira entre as duas soluções. A variação líquida do número de moles é $(1 - t_-)$ moles $= t_+$ moles. Ao mesmo tempo, t_+ moles de H^+ migram para o compartimento. No compartimento eletródico da esquerda, 1 mol de Cl^- é removido da solução (para formar 1 mol de AgCl) e t_- moles de Cl^- entram no compartimento através da fronteira. A variação líquida é então $(-1 + t_-)$ moles $= -t_+$ moles de Cl^-. Ao mesmo tempo, t_+ moles de H^+ fluem do compartimento. A energia de Gibbs da reação é então

$$\Delta_r G = t_+\{\mu(Cl^-, m_2) - \mu(Cl^-, m_1) + \mu(H^+, m_2) - \mu(H^+, m_1)\}$$
$$= 2t_+RT\ln\frac{a_2}{a_1}$$

Ora, $\Delta_r G = -FE$, e então

$$E_t = -\frac{2t_+RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

Na mesma pilha sem transferência, a equação de Nernst dá

$$E_t = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

A razão entre os dois potenciais é então $2t_+$.

24.8 CONDUTIVIDADES E INTERAÇÕES ÍON-ÍON

O problema que nos falta resolver é o da dependência em $c^{1/2}$ da lei de Kohlrausch (Eq. 24.39). Na Seção 10.2c, encontramos uma equação semelhante: os coeficientes de atividade dos íons em soluções diluídas também dependem de $c^{1/2}$ e do respectivo tipo de carga, e não da natureza química de cada um. A dependência com $c^{1/2}$ foi explicada pelas propriedades da atmosfera iônica de cada íon, e podemos imaginar que a mesma explicação seja válida nesse caso.

Para levar em conta o efeito do movimento, é preciso alterar a imagem de atmosfera iônica com simetria esférica.

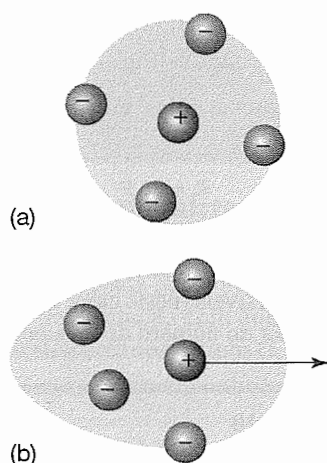



Fig. 24.22(a) Na ausência de um campo aplicado, a atmosfera iônica tem simetria esférica, mas na presença de um campo (b) a atmosfera está deformada e o centro das cargas positivas não coincide com o das cargas negativas. A atração entre as cargas de sinais opostos retarda o movimento do íon central.

Como os íons que formam a atmosfera não se ajustam instantaneamente em torno do íon em movimento, a atmosfera não é formada completamente na frente do íon em movimento e não é destruída completamente na parte de trás do íon (Fig. 24.22). O efeito geral deste desequilíbrio é o de deslocar o centro de carga da atmosfera uma pequena distância para trás do íon em movimento. Uma vez que as duas cargas envolvidas têm sinais opostos, o efeito é o do aparecimento de uma força retardadora do movimento do íon. Esta diminuição da mobilidade do íon é o **efeito de relaxação**. Confirmação deste modelo descritivo é a que se tem quando se observam as condutividades dos íons em freqüências elevadas, que são maiores do que as condutividades em freqüências baixas: a atmosfera, nas freqüências altas, não tem possibilidade de seguir a direção do movimento do íon, que oscila rapidamente, e o efeito do campo tem uma média nula.

A atmosfera iônica tem outro efeito sobre o movimento dos íons. Vimos que, ao se deslocar na solução, o íon sofre um atrito viscoso. Quando a atmosfera iônica está presente este atrito é realçado, pois a atmosfera se desloca em sentido oposto ao do movimento do íon central. Este aumento do atrito viscoso, que é chamado o **efeito eletroforético**, reduz a mobilidade dos íons e também reduz a respectiva condutividade.

A formulação quantitativa destes efeitos está longe de ser simples. A **teoria de Debye-Hückel-Onsager** é uma tentativa de se terem expressões quantitativas no mesmo nível de complexidade da própria teoria de Debye-Hückel. A teoria conduz a uma expressão do tipo da de Kohlrausch,

TABELA 24.7* Coeficientes de Debye-Hückel-Onsager para eletrólitos (1,1), a 298 K

Solvente	$A/(\text{mS m}^2\ \text{mol}^{-1}/(\text{mol L}^{-1})^{1/2})$	$B/(\text{mol L}^{-1})^{-1/2}$
Água	6,02	0,229
Metanol	15,61	0,923
Propanona	32,8	1,63

*Outros valores são dados na *Seção de Dados* no final deste volume.

$$\mathcal{K} = A + B\Lambda_m^\circ \qquad (24.67)$$

com

$$A = \frac{z^2eF^2}{3\pi\eta}\left(\frac{2}{\varepsilon RT}\right)^{1/2} \qquad B = \frac{qz^3eF}{24\pi\varepsilon RT}\left(\frac{2}{\varepsilon RT}\right)^{1/2} \qquad (24.68)$$

onde ε é a permissividade elétrica do solvente (Seção 22.1e) e q = 0,586 no caso de um eletrólito 1,1 (Tabela 24.7). A inclinação da curva de condutividade, neste modelo, depen-

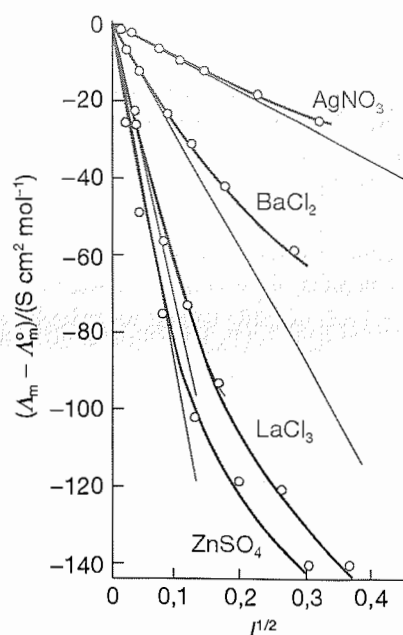



Fig. 24.23 Dependência entre as condutividades molares e a raiz quadrada da força iônica. As linhas retas são previstas pela teoria de Debye-Hückel-Onsager.

de do tipo de carga do eletrólito, de acordo com a lei de Kohlraush. Na Fig. 24.23 são apresentadas algumas curvas que mostram as diferenças entre os resultados do modelo e os das medidas. As diferenças são bastante pequenas em molaridades muito baixas (menos do que cerca de 10^{-3} M, conforme o tipo de carga).

Cálculos da dinâmica molecular também podem ser aplicados ao problema da condução elétrica. A equação fundamental é um caso especial da **relação de Green-Kubo**, que exprime uma propriedade de transporte em termos das flutuações das propriedades microscópicas de um sistema. A condutividade elétrica está relacionada às flutuações da corrente elétrica instantânea, j, numa amostra, que provém de variações das velocidades dos íons:

$$\kappa = \frac{1}{kTV}\int_0^\infty \langle j(0)j(t)\rangle \mathrm{d}t \qquad j = \sum_i^N z_i e v_i \tag{24.69}$$

onde v_i é a velocidade do íon i num certo instante. A média sobre a amostra está simbolizada pelos colchetes angulares. Se os íons forem muito móveis, as flutuações da corrente instantânea na amostra serão grandes e a condutividade do meio será elevada. Se os íons estiverem em posições fixas, como nos sólidos iônicos, não haverá correntes instantâneas e a condutividade iônica será nula. É possível estimar a **função de correlação**, isto é, a grandeza $\langle j(0)j(t)\rangle$, com razoável simplicidade, se as velocidades dos íons forem calculadas explicitamente mediante a simulação pela dinâmica molecular. Para tal, toma-se a média de um grande número de cálculos, para diferentes condições iniciais.

DIFUSÃO

Podemos agora estender a discussão do movimento dos íons para cobrir a migração das moléculas neutras e dos íons na ausência de um campo elétrico aplicado. Para isso, vamos exprimir o movimento dos íons de maneira mais geral do que até agora e depois veremos que as mesmas equações se aplicam quer as partículas sejam carregadas, quer sejam neutras.

24.9 INTERPRETAÇÃO TERMODINÂMICA

Vimos na Parte 1 que o trabalho máximo diferente do de expansão, a temperatura e pressão constantes, que se pode obter de um processo em que um mol de substância passa de um ponto de potencial químico μ para outro de potencial químico $\mu + \mathrm{d}\mu$ é dado por $dw = d\mu$. Num sistema onde o potencial químico depende da posição x,

$$\mathrm{d}w = \mathrm{d}\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{p,T} \mathrm{d}x \tag{24.70}$$

Vimos também no Cap. 2 (Tabela 2.1) que, em geral, se pode exprimir o trabalho mediante uma força de oposição (que simbolizaremos por $\mathcal{F}$, e que

$$\mathrm{d}w = -\mathcal{F}\,\mathrm{d}x \tag{24.71}$$

As duas expressões mostram que a derivada do potencial químico pode ser interpretada como uma força efetiva, por mol de moléculas. Escrevemos esta **força termodinâmica** como

$$\mathcal{F} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{p,T} \qquad [24.72]$$

Não há necessariamente uma força real impelindo as partículas pela derivada do potencial químico abaixo. Veremos que a força pode representar a tendência espontânea de as moléculas se dispersarem em função da segunda lei da termodinâmica e de tentarem atingir a configuração de entropia máxima.

(a) A força termodinâmica de um gradiente de concentração

Numa solução na qual a atividade do soluto é a, o potencial químico é

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln a$$

Se a solução não for uniforme, a atividade depende da posição, e podemos escrever

$$\mathcal{F} = -RT\left(\frac{\partial \ln a}{\partial x}\right)_{p,T} \tag{24.73}$$

Se a solução for ideal, a atividade a pode ser substituída pela molaridade c, e então

$$\mathcal{F} = -\frac{RT}{c}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{p,T} \qquad (24.74)°$$

Uma expressão útil envolvendo a derivada da função logaritmo é dada por $\mathrm{d}\ln y/\mathrm{d}x = (1/y)(\mathrm{d}y/\mathrm{d}x)$.

Exemplo 24.4
Cálculo da força termodinâmica

Imaginemos que a concentração de um soluto decaia exponencialmente ao longo de uma dada dimensão do vaso. Calculemos a força termodinâmica que atua sobre o soluto, a 25 °C, sabendo que a concentração se reduz à metade sobre um comprimento de 10 cm.

Método De acordo com a Eq. 24.74, a força termodinâmica se calcula pela derivada da concentração em relação ao deslocamento espacial. Assim, vamos determinar a expressão da variação da concentração com a coordenada x, e depois acharemos a derivada correspondente.

Resposta A concentração varia com a posição conforme

$$c = c_0 e^{-x/\lambda}$$

em que λ é a constante de decaimento. Portanto,

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{c}{\lambda}$$

A Eq. 24.74 dá, então,

$$\mathcal{F} = \frac{RT}{\lambda}$$

Sabemos, pelo enunciado inicial, que a concentração cai a $1/2c_0$ sobre o intervalo $x = 10$ cm, e então podemos calcular λ por $1/2 = e^{-(10\ \text{cm})/\lambda}$. Isto é, $\lambda = (10\ \text{cm}/\ln 2)$. Vem então que

$$\mathcal{F} = (8{,}314\ 51\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (298\ \text{K}) \times \ln 2/(1{,}0 \times 10^{-1}\ \text{m}) = 17\ \text{kN mol}^{-1}$$

Onde utilizamos que 1 J = 1 N m.

Exercício proposto 24.6
Calcule a força termodinâmica das moléculas de massa molar M num tubo vertical, no campo gravitacional da Terra, e estime $\mathcal{F}$ para moléculas de massa molar de 100 g mol^{-1}. Comente o valor calculado diante do que achamos no exemplo.

[$\mathcal{F} = -Mg = -0{,}98$ N mol^{-1}; a força decorrente do gradiente de concentração é muito maior do que a proveniente do gradiente gravitacional]

(b) A primeira lei de Fick da difusão

Na Seção 24.4a vimos que a primeira lei de Fick da difusão (o fluxo de partículas é proporcional ao gradiente de concentração) podia ser deduzida pela teoria cinética dos gases. Mostraremos agora que ela também pode ser deduzida com maior generalidade e aplicar-se à difusão de substâncias em fases condensadas.

Suponhamos que o fluxo das partículas que se difundem seja o do movimento provocado por uma força termodinâmica proveniente de um gradiente de concentração. As partículas atingem uma velocidade de migração constante, s, quando a força termodinâmica, $\mathcal{F}$, for equilibrada pela força de atrito. Esta velocidade de migração é proporcional à força termodinâmica, e escrevemos $s \propto \mathcal{F}$. No entanto, o fluxo de partículas, J, é proporcional à velocidade de migração, e a força termodinâmica é proporcional ao gradiente de concentração, dc/dx. Essa seqüência de proporcionalidades ($J \propto s$, $s \propto \mathcal{F}$, e $\mathcal{F} \propto dc/dx$) leva a $J \propto dc/dx$, que é a lei de Fick.

(c) A relação de Einstein

A lei de Fick pode ser escrita como[8]

$$J = -D\frac{dc}{dx} \qquad (24.75)$$

Nesta expressão, D é o coeficiente de difusão e dc/dx é a derivada da molaridade. O fluxo está relacionado com a velocidade de migração por

$$J = sc \qquad (24.76)$$

Esta relação vem do raciocínio que já usamos várias vezes. Todas as partículas na distância $s\Delta t$, e portanto no volume $s\Delta tA$, passam através da área A no intervalo de tempo Δt. Então, o número de moles da substância que atravessam esta área é $s\Delta tAc$. Portanto,

$$sc = -D\frac{dc}{dx}$$

Se agora entrarmos com a expressão de dc/dx em termos de $\mathcal{F}$ usando a Eq. 24.74, encontramos

$$s = -\frac{D}{c}\frac{dc}{dx} = \frac{D\mathcal{F}}{RT} \qquad (24.77)$$

Portanto, se conhecermos a força e o coeficiente de difusão, D, podemos calcular a velocidade de migração das partículas (e vice-versa) qualquer que seja a origem da força.

Há um caso em que já sabemos a velocidade de migração e a força efetiva que atua sobre uma partícula: um íon em solução tem uma velocidade de migração $s = u\mathcal{E}$ sob a ação da força $ez\mathcal{E}$ a partir de um campo elétrico de intensidade $\mathcal{E}$ (de modo que $\mathcal{F} = N_A ez\mathcal{E} = zF\mathcal{E}$). Portanto, entrando com esses valores na Eq. 24.77 chegamos a

$$u\mathcal{E} = \frac{zF\mathcal{E}D}{RT}$$

[8]Esta expressão vem da Eq. 24.20 pela divisão dos dois membros pelo número de Avogadro, que converte o número de partículas em número de moles.

e logo

$$u = \frac{zFD}{RT} \qquad (24.78)$$

Esta equação se reordena num resultado importante, a **relação de Einstein**, entre o coeficiente de difusão e a mobilidade iônica:

$$D = \frac{uRT}{zF} \qquad (24.79)°$$

Substituindo o valor representativo $u = 5 \times 10^{-8}$ m² s⁻¹ V⁻¹, encontramos $D = 1 \times 10^{-9}$ m² s⁻¹, a 25 °C, como um valor representativo do coeficiente de difusão de um íon em água.

(d) A equação Nernst-Einstein

A relação de Einstein proporciona a ligação entre a condutividade molar de um eletrólito e os coeficientes de difusão dos seus íons. Primeiro, com as Eqs. 24.54 $\lambda = zuF$ e 24.78 escrevemos:

$$\lambda = zuF = \frac{z^2DF^2}{RT} \qquad (24.80)°$$

para cada tipo de íon. Depois, com $\Lambda_m^\circ = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$, a condutividade molar limite é

$$\Lambda_m^\circ = (\nu_+ z_+^2 D_+ + \nu_- z_-^2 D_-)\frac{F^2}{RT} \qquad (24.81)°$$

que é a **equação de Nernst-Einstein**. Uma das utilidades desta equação é a determinação dos coeficientes de difusão a partir de medições de condutividade. Outra é a estimativa de condutividades a partir de modelos de difusão iônica (ver adiante).

(e) A equação de Stokes-Einstein

As Eqs. 24.53 ($u = ez/f$) e 24.76 relacionam a mobilidade de um íon à força de atrito e ao coeficiente de difusão, respectivamente. As duas expressões podem ser combinadas (usando $eR/F=k$) para dar a **equação de Stokes-Einstein**:

$$D = \frac{kT}{f} \qquad (24.82)$$

Se a força de atrito for descrita pela lei de Stokes, então também temos uma relação entre o coeficiente de difusão e a viscosidade do meio:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \qquad (24.83)$$

Um importante aspecto da Eq. 24.82 (e do seu caso especial, Eq. 24.83) é que ela não faz nenhuma referência para a carga da partícula que se difunde. Portanto, a equação também se aplica ao caso limite de carga nula, isto é, ela também se aplica às moléculas neutras. Podemos, assim, usar medições de viscosidade para estimar os coeficientes de difusão de moléculas eletricamente neutras (Tabela 24.8). Não nos esqueçamos, porém, de que as duas equações dependem da hipótese de a força de atrito ser proporcional à velocidade.

TABELA 24.8* Coeficientes de difusão a 298 K, $D/(10^{-9}$ m² s⁻¹)

H^+ em água	9,31
I_2 em hexano	4,05
Na^+ em água	1,33
Sacarose em água	0,522

*Outros valores são dados na *Seção de Dados* no final deste volume.

Exemplo 24.5
Interpretação da mobilidade de um íon

Com o valor experimental da mobilidade do íon sulfato em solução aquosa, estime o coeficiente de difusão, a condutividade molar limite e o raio hidrodinâmico do íon.

Método O ponto de partida é o valor da mobilidade do íon dado na Tabela 24.6. O coeficiente de difusão pode então ser determinado pela relação de Einstein, Eq. 24.79. A condutância iônica está relacionada com a mobilidade pela Eq. 24.54. Para se estimar o raio hidrodinâmico, a, usa-se a relação de Stokes-Einstein para ter f e depois a lei de Stokes para ter a a partir de f.

Resposta Pela Tabela 24.6, a mobilidade do SO_4^{2-} é $8,29 \times 10^{-8}$ m² s⁻¹ V⁻¹. Vem então da Eq. 24.79 que

$$D = \frac{uRT}{zF} = 1,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2\,\text{s}^{-1}$$

Pela Eq. 24.54 vem

$$\lambda = zuF = 16 \text{ mS m}^2\,\text{mol}^{-1}$$

Finalmente, com $f = 6\pi\eta a$, e com 0,891 cP (ou $8,91 \times 10^{-4}$ kg m⁻¹ s⁻¹) para a viscosidade da água (Tabela 24.4):

$$a = \frac{kT}{6\pi\eta D} = 220 \text{ pm}$$

Comentário O comprimento das ligações SO_4^{2-} é 144 pm. O raio estimado é razoável e compatível com a pequena solvatação do íon.

Exercício proposto 24.7
Repita o cálculo anterior para o íon NH_4^+.

[$1{,}96 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1}, 7,4 mS m^2 mol^{-1}, 125 pm]

A evidência experimental das relações deduzidas acima provém das medidas de condutância. A **regra de Walden** é a observação empírica, por exemplo, de o produto $\eta\Lambda_m$ ser aproximadamente constante para um mesmo íon em diferentes solventes (embora existam inúmeras exceções). Como $\Lambda_m \propto D$ e como acabamos de ver $D \propto 1/\eta$, devemos ter, na realidade, $\Lambda_m \propto 1/\eta$, que é a regra de Walden. A validade da regra é obscurecida pelo papel do solvente, pois um certo íon, em diferentes solventes, pode estar diferentemente solvatado. Por isso, não só o raio hidrodinâmico do íon se altera, mas também se altera a viscosidade com a modificação do solvente.

24.10 EQUAÇÃO DA DIFUSÃO

Passamos a tratar dos processos de difusão dependentes do tempo, nos quais estamos interessados na propagação das inomogeneidades com o tempo. Exemplo é o da temperatura de uma barra metálica que foi aquecida por uma das extremidades. Se a fonte térmica for afastada, a temperatura da barra se altera lentamente até atingir uma temperatura uniforme. Quando a fonte térmica é mantida e a barra é capaz de irradiar energia, atinge-se um estado permanente de distribuição inomogênea de temperatura. Outro exemplo (mais importante para a química) é o da distribuição da concentração de um soluto adicionado a um solvente. Vamos apreciar os efeitos da difusão de partículas, mas os raciocínios se aplicam à difusão de outras propriedades físicas, como a temperatura. O objetivo a que visamos é o de chegar a uma equação da velocidade de variação da concentração das partículas numa região em que a composição não é homogênea.

A equação central desta seção é a **equação da difusão**,[9] que relaciona a velocidade de variação da concentração num ponto à variação espacial da concentração nas vizinhanças deste mesmo ponto:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (24.84)$$

Na *Justificativa* a seguir mostra-se como a equação da difusão pode ser obtida a partir da primeira lei de Fick da difusão.

JUSTIFICATIVA 24.11

Imaginemos um volume delgado, paralelepipédico, da solução, com a área da seção reta A, que se estende de x até $x + l$ (Fig. 24.24). Seja a concentração c em x no instante t. O número de moles das partículas que entram no volume no intervalo infinitesimal de tempo dt é JAdt, de modo que a velocidade de aumento da concentração molar, no interior do volume Al, provocado pelo fluxo da esquerda é

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{JA\,\mathrm{d}t}{Al\,\mathrm{d}t} = \frac{J}{l}$$

Há também uma saída do soluto pela face da direita. O fluxo por esta face é J', e a taxa de variação de concentração que provoca é

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{J'A\,\mathrm{d}t}{Al\,\mathrm{d}t} = -\frac{J'}{l}$$

A taxa líquida de variação da concentração é, portanto,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J - J'}{l}$$

Cada fluxo é proporcional ao gradiente de concentração na respectiva face do elemento de volume. Então, a primeira lei de Fick permite que se escreva:

$$J - J' = -D\frac{\partial c}{\partial x} + D\frac{\partial c'}{\partial x} = -D\frac{\partial c}{\partial x} + D\frac{\partial}{\partial x}\left\{c + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)l\right\}$$
$$= Dl\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

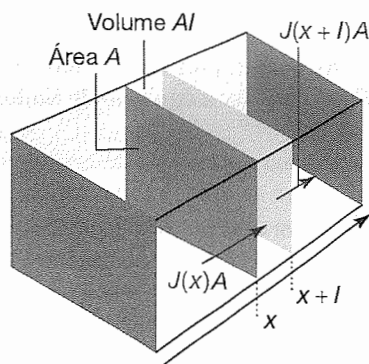



Fig. 24.24 O fluxo líquido no elemento de volume é a diferença entre o fluxo que vem da região de concentração elevada (pela esquerda) e o que sai do volume para a região de concentração baixa (pela direita).

[9] Esta equação também é chamada de "segunda lei de Fick da difusão".

Entrando com esta relação na expressão da taxa de variação da concentração no elemento de volume, chegamos à Eq. 24.84.

(a) O significado da equação de difusão

A equação de difusão mostra que a velocidade de variação da concentração é proporcional à segunda derivada da concentração em relação a uma coordenada de distância (à curvatura da concentração contra esta coordenada). Se a concentração se altera rapidamente de ponto para ponto (se a distribuição for muito variável), então a concentração muda rapidamente com o tempo. Se a curvatura for nula, a concentração será constante com o tempo. Se a concentração diminui linearmente com a distância, então ela será constante em cada ponto, pois a entrada de partículas é exatamente balanceada pela saída de partículas.

A equação da difusão pode ser encarada como uma formulação matemática da noção intuitiva de que existe uma tendência natural ao desaparecimento de perturbações irregulares numa distribuição. Ou, de maneira mais sucinta: a natureza abomina as irregularidades.

(b) Difusão com convecção

O transporte de partículas provocado pelo movimento de uma corrente de fluido é a **convecção**. Se por um instante ignorarmos a difusão, então o fluxo de partículas através de uma área A no seio do fluido, durante o intervalo de tempo Δt, se a velocidade da corrente for v, pode ser calculado como já fizemos muitas vezes (pela contagem das partículas para a distância $v\Delta t$ da área). Ou seja,

$$J = \frac{cAv\Delta t}{A\Delta t} = cv \qquad (24.85)$$

Este fluxo J é um **fluxo convectivo**. A velocidade de variação da concentração num elemento de volume de espessura l e área A é, pelo raciocínio que já fizemos,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J - J'}{l} = \left\{c - \left[c + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)l\right]\right\}\frac{v}{l} = -v\frac{\partial c}{\partial x} \qquad (24.86)$$

(Admitimos que a velocidade não depende da posição.)

Quando a difusão e a convecção são simultâneas, a variação de concentração numa certa região é a soma dos dois efeitos e a **equação de difusão generalizada** é

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v\frac{\partial c}{\partial x} \qquad (24.87)$$

Uma outra possibilidade, importante em química, é a de a concentração das partículas se alterar por efeito de uma reação. Quando se incluem reações na Eq. 24.87 (Seção 27.2), chegamos a uma equação diferencial muito poderosa para a discussão dos sistemas com reação, difusão e convecção. Esta equação é a base dos projetos de reatores na indústria química e da investigação da utilização das reservas nas células vivas.

(c) Soluções da equação da difusão

A equação da difusão, Eq. 24.84, é uma equação diferencial de segunda ordem nas coordenadas espaciais e de primeira ordem em relação ao tempo. Por isso, devemos ter duas condições de contorno na dependência espacial e uma condição inicial para a dependência frente ao tempo.

Como ilustração, consideramos um solvente que tem o soluto numa camada sobre uma superfície do vaso (por exemplo, um bécher fundo com água e uma camada de açúcar no fundo). A condição inicial é, em $t = 0$, todas as partículas N_0 estarem concentradas no plano yz (de área A) em $x = 0$. As duas condições de contorno provêm das exigências: (1) a concentração deve ser finita em todos os pontos e (2) a quantidade total de moles de partículas é sempre n_0 (com $n_0 = N_0/N_A$) em qualquer instante. Estas duas exigências fazem com que o fluxo de partículas seja nulo nas superfícies do topo e do fundo (e evidentemente nas superfícies laterais) do sistema. Com estas condições de contorno a solução é

$$c(x, t) = \frac{n_0}{A(\pi Dt)^{1/2}} e^{-x^2/4Dt} \qquad (24.88)$$

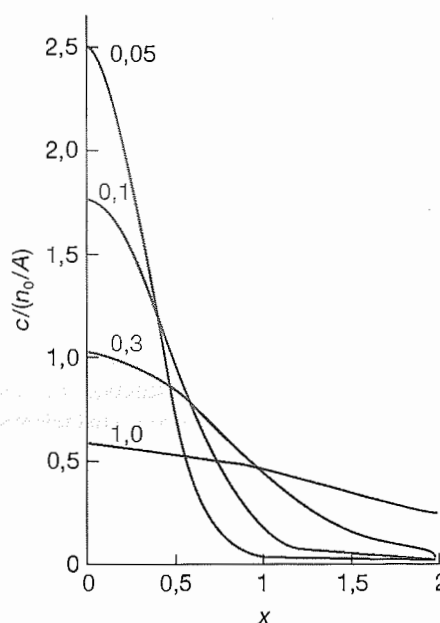



Fig. 24.25 Os perfis de concentração sobre o plano de onde o soluto se difunde. As curvas correspondem à Eq. 24.88. As unidades de Dt e de x são arbitrárias, mas estão relacionadas de modo que o quociente Dt/x^2 é adimensional. Por exemplo, se x estiver em metros, Dt deve estar em metros quadrados, e então, com $D = 10^{-9}$ m^2 s^{-1}, $Dt = 0,1$ m^2 correspondente a $t = 10^8$s.

como pode ser verificado por substituição direta. A Fig. 24.25 mostra a forma da curva da distribuição de concentração em diferentes instantes, e é claro que o soluto se espalha e a concentração tende para um valor uniforme.

Outro resultado útil é o da difusão de um soluto com a concentração localizada num solvente tridimensional (por exemplo, um torrão de açúcar suspenso num grande vaso com água). A concentração do soluto difundido tem simetria esférica, e num raio r se tem

$$c(r, t) = \frac{n_0}{8(\pi Dt)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt} \qquad (24.89)$$

Outras configurações químicas (e físicas) interessantes, como por exemplo o transporte de substâncias através de membranas biológicas (Boxe 24.2), também podem ser abordadas. Em muitos casos as soluções são mais elaboradas.

(d) A medida dos coeficientes de difusão

As soluções da equação da difusão são especialmente úteis para as determinações experimentais dos coeficientes de difusão. Na **técnica capilar**, um tubo capilar, aberto numa extremidade e contendo a solução, fica imerso num vaso com grande quantidade de solvente, convenientemente homogeneizado através de agitação. Medem-se em vários instantes de tempo as concentrações no tubo capilar. O soluto se difunde da extremidade aberta do capilar com uma velocidade que pode ser calculada pela resolução da equação de difusão com as condições de contorno apropriadas, de modo que D pode ser determinado. Na **técnica do diafragma**, a difusão ocorre através dos poros capilares de um diafragma de vidro sinterizado que separa a solução do solvente, ambos convenientemente agitados. As concentrações são medidas e relacionadas às soluções da equação de difusão correspondentes a esta montagem. Coeficientes de difusão também podem ser medidos utilizando-se o espalhamento dinâmico da luz (descrito na Seção 22.8) e por RMN.

BOXE 24.2 Transporte através de membranas biológicas

O transporte controlado de moléculas e íons através das membranas biológicas está no centro de uma série de importantes processos celulares, como por exemplo a geração de potenciais de ação em neurônios (Seção 10.4g), a transferência de glicose para o interior dos glóbulos vermelhos do sangue e a síntese do ATP pela fosforilação oxidativa e fotofosforilação (Boxe 10.1). Vamos agora examinar, com certo detalhe, as diferentes maneiras que substâncias não-eletrolíticas e eletrolíticas atravessam a dupla camada lipídica.

Admitamos que a dupla camada lipídica sirva como uma barreira que dificulte a passagem de moléculas ou íons para dentro, ou para fora, das células. A tendência termodinâmica para o transporte de uma molécula do composto A através da dupla camada lipídica é parcialmente determinada pelo gradiente da atividade na membrana, que por sua vez resulta em uma diferença da energia de Gibbs entre o interior e o exterior da célula

$$\Delta G_m = G_{m,int} - G_{m,ext} = RT \ln \frac{a_{int}}{a_{ext}}$$

Essa equação implica que o transporte para dentro da célula, de uma espécie neutra ou carregada, é termodinamicamente favorável se $a_{int} < a_{ext}$ ou, considerando como unitários os coeficientes de atividade, $[A]_{int} < [A]_{ext}$. Quando A é um íon, existe um segundo termo de ΔG_m, decorrente da diferença das repulsões coulombianas, em cada lado da dupla cama-da, dando origem à chamada diferença de potencial de membrana $\Delta\phi = \phi_{int} - \phi_{ext}$. A expressão final para ΔG_m é dada por

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{[A]_{int}}{[A]_{ext}} + zF\Delta\phi$$

onde z é a carga do íon e F é a constante de Faraday. Essa equação indica que existe uma tendência, chamada de *transporte passivo*, das espécies químicas de se moverem ao longo do gradiente de concentração e do gradiente do potencial de membrana. Também é possível a transferência de compostos contrária a esses dois gradientes. Esse último processo decorre da hidrólise exoérgica do ATP, sendo o chamado *processo ativo*.

Consideremos o transporte passivo de um composto neutro A através de uma dupla camada lipídica de espessura l. Para simplificar o problema, vamos considerar que a concentração de A é mantida constante como $[A] = [A]_0$ em uma das superfícies da membrana e $[A] = 0$ na outra superfície. Isso pode ocorrer devido a um balanço perfeito entre a velocidade do processo que produz A, de um dos lados da membrana, e a velocidade do processo que consome A, do outro lado da membrana. Esse é um exemplo da utilização da hipótese do estado permanente que será tratada com mais detalhes na Seção 25.7. Assim, $\partial [A] \partial t = 0$ e a equação da difusão pode ser simplificada

$$D\frac{d^2[A]}{dx^2} = 0$$

onde D é o coeficiente de difusão, e a hipótese do estado permanente torna desnecessário o uso de derivadas parciais. Uti-

lizando as condições de contorno $[A](0) = [A]_0$ e $[A](l) = 0$, podemos resolver essa equação diferencial, fornecendo o resultado a seguir, que pode ser verificado por diferenciação

$$[A](x) = [A]_0\left(1 - \frac{x}{l}\right)$$

essa expressão indica que [A] diminui linearmente dentro da membrana. Podemos, agora, usar a primeira lei de Fick para calcular o fluxo J de A através da membrana,

$$J = D\frac{[A]_0}{l}$$

Entretanto, temos que fazer uma pequena modificação nessa expressão, pois a concentração de A na superfície da membrana não é, em geral, igual à concentração de A no seio da solução (considerada como uma solução aquosa). Essa diferença nas concentrações deve-se à grande diferença de solubilidade de A que existe entre o meio aquoso e na interface solução-membrana. Uma possível maneira de considerar esse fato é definir o chamado *coeficiente de partição*, κ, como

$$\kappa = \frac{[A]_0}{[A]_s}$$

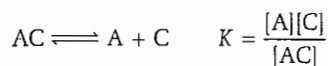
onde $[A]_S$ é a concentração de A no seio da solução aquosa. Assim, temos

$$J = \kappa D\frac{[A]_s}{l}$$

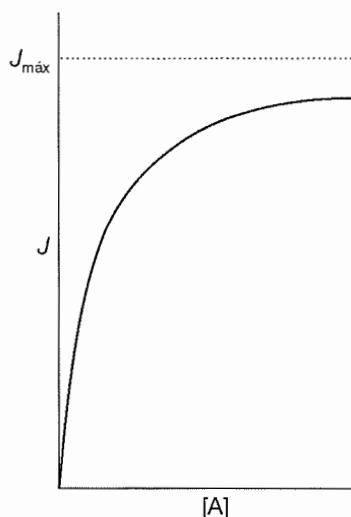
Apesar das hipóteses simplificadoras utilizadas para a obtenção da expressão final, essa equação descreve de forma adequada o transporte passivo de muitos compostos não-eletrolíticos através das membranas das células do sangue.

Em muitos casos essa última expressão subestima o fluxo e, como conseqüência, a membrana é mais permeável do que o previsto. Entretanto, como a permeabilidade aumenta apenas para alguns compostos, podemos supor que o transporte desses compostos pode ser feito por meio de substâncias transportadoras. Por exemplo, podemos citar a proteína transportadora que carrega a glicose para dentro das células.

Uma característica da substância transportadora C é que ela se liga ao composto que está sendo transportado A. A dissociação do complexo formado, AC, pode ser descrita como

$$AC \rightleftharpoons A + C \qquad K = \frac{[A][C]}{[AC]}$$

onde utilizamos as concentrações no lugar das atividades. Podemos escrever $[C]_0 = [C] + [AC]$, onde $[C]_0$ representa a concentração total do carregador, e assim temos

$$[AC] = \frac{[A][C]_0}{[A] + K}$$

Podemos, agora, utilizar a equação obtida anteriormente para J para obter o fluxo do complexo AC através da membrana:

O fluxo de um composto AC através de uma membrana depende da concentração da espécie química A. O comportamento mostrado na figura, e explicado no texto, é característico de um transporte intermediado de A, por meio de uma molécula transportadora C.

$$J = \frac{\kappa_{AC} D_{AC}[C]_0}{l}\frac{[A]}{[A] + K} = J_{máx}\frac{[A]}{[A] + K}$$

onde κ_{AC} e D_{AC} são, respectivamente, o coeficiente de partição e o coeficiente de difusão do composto AC. Pode-se observar, na primeira ilustração, que quando $[A] << K$ o fluxo varia linearmente com [A] e atinge um valor máximo $J_{máx} = \kappa_{AC}D_{AC}[C]_0/l$, quando $[A] >> K$. Esse comportamento é característico de um transporte feito por uma substância intermediária.

O transporte de íons através da dupla camada lipídica também tem que ser feito por meio de uma substância intermediária, pois espécies químicas carregadas não se distribuem bem na região hidrofóbica da membrana. Existem dois mecanismos para o transporte iônico: intermediação por uma molécula carregadora; ou através de um *formador de canais*, proteína que cria um poro hidrofílico pelo qual o íon pode passar. Um exemplo de um formador de canal é o polipeptídeo gramicidina A, que aumenta a permeabilidade dos cátions como H^+, K^+ e Na^+.

Os *canais iônicos* são proteínas que alteram o movimento de íons específicos ao longo do gradiente do potencial de membrana. Essas proteínas são altamente específicas, existindo uma proteína canal para o Ca^{2+}, uma outra para o Cl^-, e assim por diante. A abertura do canal pode ser iniciada pela diferença de potencial entre os dois lados da membrana, ou por meio da ligação de uma molécula *efetivadora* a um sítio receptor específico no canal. Atualmente, é possível medir correntes e condutâncias de uma única proteína de canal iônico. Esses valores são, respectivamente, da ordem de 10^{-12} A e 10^{-11} S.

Íons, tais como, H^+, Na^+, K^+ e Ca^{2+} são, em geral, transportados ativamente através de uma membrana por proteínas

chamadas de *bombas de íons*. As bombas de íons são máquinas moleculares que funcionam adotando uma conformação que é permeável a um único íon, e não aos demais, dependendo do estado de fosforilação da proteína. Uma vez que a fosforilação da proteína requer a desfosforilação do ATP, a mudança de conformação que abre ou fecha o canal é endoérgica e utiliza energia armazenada pelo metabolismo. Um exemplo de bomba íons é a $Na^+/K^+-ATPase$, já discutida na Seção 10.4g quando do estudo do potencial de ação neural.

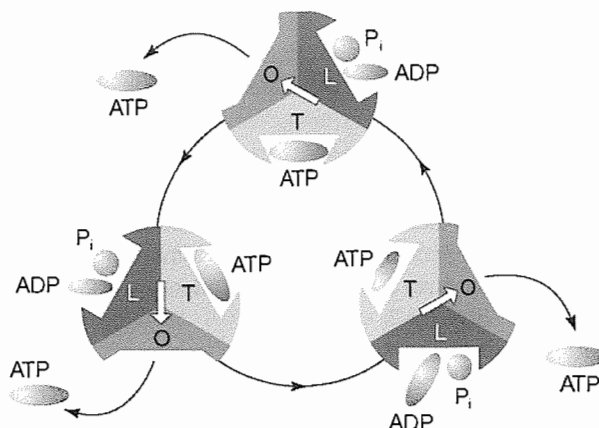
Outra bomba de íon importante é a $H^+-ATPase$ que ocorre nas membranas internas do cloroplasto e da mitocôndria (Boxe 10.1). A *teoria quimiosmótica*, proposta por Peter Mitchell, explica como a $H^+-ATPase$ utiliza o fluxo de prótons através da membrana para promover a fosforilação de ADP a ATP. Algumas das reações de transferência de elétron da respiração e da fotossíntese também transportam prótons de um lado para outro de uma membrana, criando um gradiente de prótons. Podemos estimar a energia de Gibbs disponível para fosforilação pela equação

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{[H^+]_{int}}{[H^+]_{ext}} + F\Delta\phi$$

onde adotamos $z = +1$. Pela substituição de $\Delta pH = pH_{int} - pH_{ext} = -\log[H^+]_{int} + \log[H^+]_{ext}$ na equação anterior, obtemos

$$\Delta G_m = F\Delta\phi - 2{,}303RT\Delta pH$$

Na mitocôndria, $\Delta pH \approx -1{,}4$ e $\Delta\phi \approx 0{,}14$ V, e assim $\Delta G_m \approx +21{,}5$ kJ mol^{-1}. Uma vez que 31 kJ mol^{-1} são necessários para fosforilação, podemos concluir que pelo menos 2 moles de prótons (provavelmente muito mais) devem atravessar a membrana para a fosforilação de 1 mol de ADP.

O acoplamento do fluxo de prótons com a fosforilação é, por si só, de grande interesse, e agora, apresentamos um mecanismo proposto por Paul Boyer.[10] Estudos estruturais realizados por John Walker demonstraram que o canal pelo qual os prótons passam está conectado, em série, a uma unidade composta por seis moléculas de proteínas, arrumadas em pares de subunidades α e β, de modo a formar três segmentos $\alpha\beta$ interligados (ver a segunda ilustração). As conformações dos três pares podem ser denominadas frouxa (L, do inglês *loose*), apertada (T, do inglês *tight*) e aberta (O, do inglês *open*), e cada uma delas está presente em cada estágio. Uma proteína no centro da estrutura interligada, a subunidade γ, representada por uma seta branca na figura, gira induzindo uma mudança estrutural cíclica, em cada um dos três segmentos, entre as conformações L, T e O. No início do ciclo, a unidade T contém

O mecanismo de ação da $H^+-ATPase$. Um motor molecular que transporta prótons através da membrana mitocondrial e catalisa a formação e a hidrólise do ATP.

uma molécula de ATP. Então, uma molécula de ADP e um grupo P_i migram para dentro de um sítio L, que se fecha, transformando-se em uma unidade T. O sítio T, inicial, abre-se, transformando-se em uma unidade O e liberando uma molécula de ATP. A molécula de ADP e o grupo P_i, no sítio T, condensam-se, formando uma molécula de ATP e um novo sítio L está pronto para reiniciar o ciclo. O fluxo de prótons impulsiona a rotação da subunidade γ, e assim as mudanças conformacionais dos segmentos α/β, bem como fornece energia para a reação de condensação. Diversas etapas-chave desse mecanismo já foram comprovadas experimentalmente. Por exemplo, a rotação da subunidade γ foi visualizada diretamente pelo uso da espectroscopia de moléculas isoladas (Boxe 17.2).

Questões para discussão

1. Apresente uma interpretação molecular para justificar a observação de que o fluxo intermediado leva a um fluxo máximo, $J_{máx}$, quando a concentração do composto transportado é muito grande.

2. Caso o potencial de membrana da mitocôndria fosse de 70 mV, como o é para a outras membranas, quanto de ATP deveria ser sintetizado decorrente do transporte de 4 moles de H^+, para uma mesma diferença de pH?

Bibliografia recomendada

C. Miller, Ion channels: doing hard chemistry with hard ions. *Curr. Op. Chem. Biol.* 4, 148 (2000).

D. Stack, A.G.W. Leslie, and J.E. Walker, Molecular architecture of the rotary motor in ATP synthase. *Science* 286, 1700 (1999).

[10] Paul Boyer e John Walker receberam o Prêmio Nobel de química em 1977 por seu trabalho sobre o mecanismo da H^+ ATPase. Eles dividiram o prêmio com Jens Skou, que foi reconhecido por seu trabalho sobre a Na^+/K^+ ATPase. Peter Mitchell recebeu o Prêmio Nobel de química em 1978 por sua teoria quimiosmótica.

24.11 PROBABILIDADES DE DIFUSÃO

As resoluções da equação de difusão podem ser usadas para se preverem as concentrações das partículas (ou de outras grandezas físicas, como a temperatura num sistema de temperatura não-uniforme) em qualquer ponto. Também podemos usar as resoluções para calcular as distâncias resultantes percorridas pelas partículas num certo intervalo de tempo.

Exemplo 24.6
Cálculo da distância coberta na difusão

Calcule a distância coberta, em média, pelas partículas, num intervalo de tempo t, na difusão num meio em que o coeficiente de difusão é constante e igual a D.

Método Precisamos calcular a probabilidade de uma partícula ser encontrada a uma certa distância da origem e depois calcular a média das distâncias, promediando o conjunto com pesos correspondentes às probabilidades.

Resposta O número de partículas num elemento paralelepipédico de espessura dx e área A, no ponto x, onde a molaridade é c, é $cAN_A dx$. A probabilidade de qualquer das $N_0 = n_0 N_A$ partículas estar neste elemento de volume é então $cAN_A dx/N_0$. Se a partícula estiver neste elemento de volume, é porque percorreu a distância x medida a partir da origem. Portanto, a distância média coberta por todas as partículas é a média de x ponderado pela sua probabilidade de ocorrência:

$$\langle x\rangle = \int_0^\infty \frac{xcAN_A}{N_0}\,dx = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}}\int_0^\infty xe^{-x^2/4Dt}\,dx$$

$$= 2\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2}$$

Comentário A distância média coberta na difusão varia com a raiz quadrada do tempo de difusão. Com a relação de Stokes-Einstein para o coeficiente de difusão, a distância média percorrida por partículas de raio a num solvente de viscosidade η é

$$\langle x\rangle = \left(\frac{2kTt}{3\pi^2\eta a}\right)^{1/2}$$

Exercício proposto 24.8
Deduza a expressão da média quadrática das distâncias cobertas por partículas que se difundem num intervalo de tempo t.

$[\langle x^2\rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2}]$

Como vimos no Exemplo 24.6, a distância média percorrida pelas partículas que se difundem durante um intervalo de tempo t (numa montagem como a ilustrada na Fig. 24.24) é

$$\langle x\rangle = 2\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} \qquad (24.90)$$

e a distância média quadrática, no mesmo intervalo de tempo, é

$$\langle x^2\rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2} \qquad (24.91)$$

Esta última fórmula proporciona uma medida valiosa do espalhamento das partículas que se difundem nos dois sentidos a partir da origem (quando então $\langle x\rangle = 0$ em todos os instantes de tempo). A distância média quadrática percorrida pelas partículas com um coeficiente de difusão representativo ($D = 5 \times 10^{-10}$ m^2 s^{-1}) está representada graficamente na Fig. 24.26, que mostra quanto tempo decorre para que a difusão aumente a distância resultante percorrida de aproximadamente 1 cm em média, em uma solução não-agitada. Como se pode ver na Fig. 24.26, a difusão é um processo muito lento (e por isso as soluções são agitadas quando se quer misturar os componentes, pois a agitação favorece a convecção).

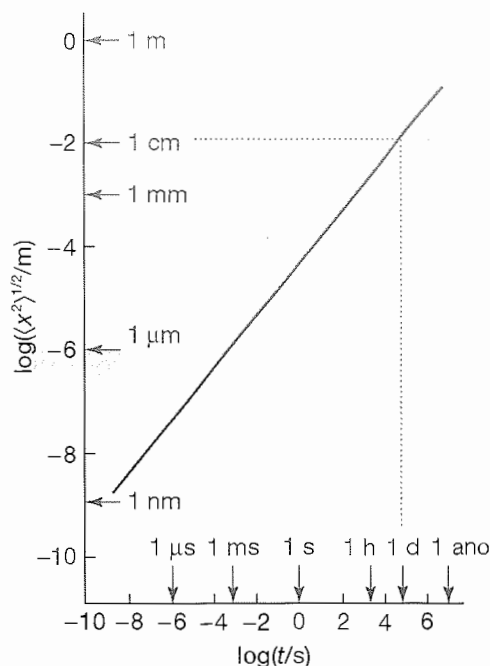



Fig. 24.26 Distância média quadrática percorrida pelas partículas com $D = 5 \times 10^{-10}$ m^2 s^{-1}. Observe a grande lentidão da difusão.

24.12 INTERPRETAÇÃO ESTATÍSTICA

Uma imagem intuitiva da difusão é a das partículas deslocando-se numa série de pequenos passos aleatórios e gradualmente migrando de uma posição para outra. Vamos explorar esta idéia usando um modelo em que as partículas podem efetuar saltos de comprimento λ num intervalo de tempo τ. A distância total percorrida por uma partícula num intervalo de tempo t é, então, $t\lambda/\tau$. Porém, a partícula não estará necessariamente a esta distância da origem. A direção de cada passo pode ser diferente, e a distância resultante percorrida tem que ser estimada levando-se em conta as mudanças de direção.

Se simplificarmos a discussão permitindo que as partículas se desloquem unicamente sobre uma reta (o eixo dos x), percorrendo em cada passo (para a direita ou para a esquerda) a distância λ, então obtemos a **marcha ao acaso unidimensional**.[11] Mostramos na *Justificativa 24.12* que a probabilidade de a partícula estar à distância x da origem depois de um intervalo de tempo t é dada por

$$P = \left(\frac{2\tau}{\pi t}\right)^{1/2} e^{-x^2\tau/2t\lambda^2} \qquad (24.92)$$

JUSTIFICATIVA 24.12

Imaginemos uma marcha ao acaso unidimensional com passos de comprimento λ para a direita ou para a esquerda. A distância coberta sobre a reta depois de N passos é igual à diferença entre o número de passos para a direita (N_R) e o número de passos para a esquerda (N_L), multiplicada pelo comprimento de cada passo, $(N_R - N_L)\lambda$. Façamos $n = N_R - N_L$ e o número total de passos como $N = N_R + N_L$.

O número de maneiras de efetuar uma marcha ao acaso e de a distância coberta ser $n\lambda$ é dada pela distribuição binomial

$$W = \frac{N!}{N_L!N_R!} = \frac{N!}{\{\frac{1}{2}(N+n)\}!\{\frac{1}{2}(N-n)\}!}$$

A probabilidade de a distância coberta ser $n\lambda$ é

$$P = \frac{\text{número de percursos com } N_R \text{ passos para a direita}}{\text{número total de passos}}$$

$$= \frac{W}{2^N} = \frac{N!}{\{\frac{1}{2}(N+n)\}!\{\frac{1}{2}(N-n)\}!2^N}$$

Com a aproximação de Stirling (Seção 19.1a) na forma

$$\ln x! \approx \ln(2\pi)^{1/2} + (x + \tfrac{1}{2})\ln x - x$$

chega-se a (depois de um pouco de trabalho de álgebra elementar)

$$\ln P = \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} - \tfrac{1}{2}(N+n+1)\ln\left(1+\frac{n}{N}\right) - \tfrac{1}{2}(N-n+1)\ln\left(1-\frac{n}{N}\right)$$

Quando a distância coberta for pequena ($n << N$), podemos fazer $\ln(1 \pm x) \approx \pm x - x^2/2$, e então vem

$$\ln P \approx \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} - \frac{n^2}{2N}$$

Nesta altura, observamos que o número de passos feitos durante o intervalo de tempo t foi $N = t/\tau$, e a distância coberta, contada a partir da origem, foi $x = n\lambda$. Entrando com estas expressões na equação anterior chega-se imediatamente à Eq. 24.92.

As pequenas diferenças entre as Eqs. 24.88 e 24.92 provêm do fato de, no cálculo feito por último, as partículas poderem migrar nos dois sentidos. Além disso, elas podem ser encontradas apenas em pontos discretos separados de λ em vez de estarem em qualquer lugar sobre uma reta contínua. O fato de as duas expressões serem tão semelhantes sugere que a difusão pode ser interpretada como o resultado de um grande número de pequenos deslocamentos feitos em direções aleatórias.

Podemos agora relacionar o coeficiente de difusão D ao comprimento dos passos λ e à velocidade de ocorrência destes saltos. Deste modo, pela comparação entre os expoentes das Eqs. 24.88 e 24.92 podemos escrever imediatamente a **equação de Einstein-Smoluchowski**:

$$D = \frac{\lambda^2}{2\tau} \qquad (24.93)$$

Ilustração 24.6

Imaginemos que os íons SO_4^{2-} deslocam-se de seu próprio diâmetro cada vez que se movimentam numa solução aquosa; então, como $D = 1{,}1 \times 10^{-9}$ m² s⁻¹ e $a = 210$ pm (obtido de medições da mobilidade iônica), vem que $\lambda = 2a$ e que $\tau = 80$ ps. Uma vez que τ é o tempo de um deslocamento, o íon faz cerca de 1×10^{10} deslocamentos por segundo.

A equação de Einstein-Smoluchowski é a relação central entre os parâmetros microscópicos do movimento da

[11] É o mesmo modelo que vimos na discussão sobre as cadeias randômicas unidimensionais, Seção 22.2a.

partícula e os parâmetros macroscópicos pertinentes à difusão (por exemplo, o coeficiente de difusão ou, pela equação de Stokes-Einstein, a viscosidade). Ela também permite um retorno ao modelo do gás perfeito. Se interpretarmos o quociente λ/τ como $\bar{c}$, a velocidade média das moléculas, e se fizermos λ igual ao livre percurso médio, então podemos reconhecer na equação de Einstein-Smoluchowski exatamente a mesma expressão obtida a partir da teoria cinética dos gases na *Justificativa 24.5*. Isto é, a difusão de um gás perfeito é uma marcha ao acaso com um tamanho de passo médio igual ao livre percurso médio.

CONCEITOS IMPORTANTES

Movimento das moléculas nos gases

24.1 O modelo cinético dos gases

☐ propriedade de transporte, capacidade de uma substância em transferir matéria, energia, ou outra propriedade de um sítio para outro

☐ difusão, migração de matéria ao longo de um gradiente de concentração

☐ condução de calor, migração de energia ao longo de um gradiente de temperatura

☐ condução de eletricidade, migração de carga elétrica ao longo de um gradiente de potencial elétrico

☐ viscosidade, migração de momento linear ao longo de um gradiente de velocidade

☐ efusão, saída de um gás de dentro de um recipiente através de um pequenino orifício

☐ modelo cinético, modelo de um gás em que a única contribuição para a energia é proveniente das energias cinéticas da molécula

☐ colisão elástica, colisão na qual a energia cinética translacional total da molécula se conserva

☐ pressão de um gás,

$$pV = \tfrac{1}{3}nMc^2$$

☐ velocidade média quadrática, raiz quadrada da média dos quadrados das velocidades:

$$c = \langle v^2\rangle^{1/2} = (3RT/M)^{1/2}$$

☐ distribuição de velocidades, função $f(v)$, que, por meio de $f(v)\mathrm{d}v$, dá a fração de moléculas com velocidades no intervalo v a $v + \mathrm{d}v$

☐ distribuição de velocidades de Maxwell,

$$f(v) = 4\pi(M/2\pi RT)^{3/2}v^2\,\mathrm{e}^{-Mv^2/2RT}$$

☐ velocidade média,

$$\bar{c} = (8RT/\pi M)^{1/2}$$

☐ velocidade mais provável,

$$c^* = (2RT/M)^{1/2}$$

☐ velocidade relativa média,

$$\bar{c}_{\mathrm{rel}} = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$$

☐ massa reduzida,

$$\mu = m_\mathrm{A}m_\mathrm{B}/(m_\mathrm{A} + m_\mathrm{B})$$

☐ diâmetro de colisão, distância entre os centros de duas moléculas correspondendo a uma colisão

☐ freqüência de colisão, número de colisões efetuadas por uma molécula, dividido pelo intervalo de tempo durante o qual as colisões são contadas

$$z = \sigma\bar{c}_{\mathrm{rel}}\mathcal{N}$$

☐ seção eficaz de colisão,

$$\sigma = \pi d^2$$

☐ livre percurso médio, distância que, em média, uma molécula percorre entre duas colisões sucessivas,

$$\lambda = \bar{c}/z$$

24.2 Colisões com paredes e superfícies

☐ fluxo de colisão, Z_w, número de colisões das moléculas com uma área, num certo intervalo de tempo, dividido pela área e pela duração do intervalo de tempo,

$$Z_\mathrm{W} = p/(2\pi mkT)^{1/2}$$

☐ freqüência de colisão, produto do fluxo de colisão pela área da região considerada

24.3 A velocidade de efusão

☐ lei de Graham da efusão: a velocidade de efusão é inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar

☐ velocidade de efusão: velocidade =

$$pA_0/(2\pi mkT)^{1/2}$$

☐ método de Knudsen, método para a determinação da pressão de vapor de líquidos e de sólidos

24.4 Propriedades de transporte de um gás perfeito

☐ fluxo, quantidade de uma grandeza que passa através de uma certa área, durante um certo intervalo de tempo, dividida pela área e pela duração do intervalo

☐ fluxo de matéria, fluxo de massa,

$$J(\text{matéria}) \propto \mathrm{d}\mathcal{N}/\mathrm{d}z$$

☐ fluxo de energia,

$$J(\text{energia}) \propto \mathrm{d}T/\mathrm{d}z$$

☐ fluxo de momento linear,

$$J(\text{momento linear}) \propto \mathrm{d}v/\mathrm{d}z$$

☐ primeira lei de Fick da difusão: o fluxo de massa é proporcional ao gradiente de concentração,

$$J(\text{matéria}) = -D\,\mathrm{d}\mathcal{N}/\mathrm{d}z$$

☐ coeficiente de difusão, coeficiente de proporcionalidade na primeira lei de Fick

☐ condutividade térmica, coeficiente de proporcionalidade, κ, na equação

$$J(\text{energia}) = -\kappa\,\mathrm{d}T/\mathrm{d}z$$

☐ escoamento newtoniano, escoamento que ocorre por meio de uma série de camadas do fluido deslizando umas sobre as outras

☐ viscosidade, coeficiente de proporcionalidade, η, na equação

$$J(\text{momento linear}) = -\eta\,\mathrm{d}v_x/\mathrm{d}z$$

☐ coeficiente de difusão de um gás perfeito,

$$D = \tfrac{1}{3}\lambda\bar{c}$$

☐ condutividade térmica de um gás perfeito,

$$\kappa = \tfrac{1}{3}\lambda\bar{c}C_{V,\mathrm{m}}[\mathrm{A}]$$

☐ viscosidade de um gás perfeito,

$$\eta = \tfrac{1}{3}M\lambda\bar{c}[\mathrm{A}]$$

☐ fórmula de Poiseuille, para a vazão de um fluido através de um capilar de raio r,

$$\mathrm{d}V/\mathrm{d}t = (p_1^2 - p_2^2)\pi r^4/16l\eta p_0$$

Movimento nos líquidos

24.5 Resultados experimentais

☐ espalhamento inelástico de nêutrons, medida das variações da energia dos nêutrons quando eles passam através de uma amostra

24.6 Condutividades das soluções eletrolíticas

☐ condutância, G, o inverso da resistência

☐ condutividade, coeficiente de proporcionalidade, κ, em

$$G = \kappa A/l$$

☐ condutividade molar,

$$\Lambda_\mathrm{m} = \kappa/c$$

☐ eletrólito forte, eletrólito em que a condutividade molar varia pouco com a concentração

☐ eletrólito fraco, eletrólito que apresenta condutividade molar com um comportamento normal em concentrações vizinhas a zero, mas rapidamente decrescente para valores muito baixos, em concentrações elevadas

☐ lei de Kohlrausch, descreve a dependência da condutividade molar de um eletrólito forte com a concentração,

$$\Lambda_\mathrm{m} = \Lambda_\mathrm{m}^\circ - \mathcal{K}c^{1/2}$$

☐ condutividade molar limite, Λ_m°, condutividade molar no limite da concentração nula

☐ lei de migração independente dos íons,

$$\Lambda_\mathrm{m}^\circ = \nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_-$$

☐ grau de ionização (ou desprotonação), parâmetro α, que aparece em

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \alpha c,\ [\mathrm{A^-}] = \alpha c,$$

e em

$$[\mathrm{HA}] = (1-\alpha)c$$

para a desprotonação de um ácido monoprótico

☐ lei da diluição de Ostwald,

$$1/\Lambda_m = 1/\Lambda_m^\circ + \Lambda_m c/K_a(\Lambda_m^\circ)^2$$

24.7 Mobilidades dos íons

☐ velocidade de migração, velocidade terminal quando uma força aceleradora é equilibrada por uma força retardadora devido ao atrito viscoso:

$$s = u\mathcal{E}$$

☐ mobilidade iônica, coeficiente u na equação

$$s = u\mathcal{E};\ u = ze/6\pi\eta a$$

☐ raio hidrodinâmico (raio de Stokes), raio efetivo de uma partícula em solução

☐ mecanismo de Grotthuss, mecanismo da condução de prótons em uma solução

☐ condutividade iônica, contribuição de um íon de uma dada espécie à condutividade molar:

$$\lambda = zuF$$

☐ número de transporte, fração da corrente total transportada pelos íons de uma determinada espécie,

$$t_\pm = I_\pm/I$$

☐ número de transporte limite, o número de transporte para uma solução a diluição infinita,

$$t_\pm^\circ = u_\pm/(u_+ + u_-)$$

☐ método da fronteira móvel, método usado para medir o número de transporte baseado no movimento de uma fronteira entre duas soluções iônicas que têm uma espécie iônica em comum

☐ solução indicadora, solução que ocupa a parte inferior de um tubo vertical

☐ solução principal, solução que ocupa a parte superior de um tubo vertical

☐ método de Hittorf, método usado para medir o número de transporte baseado na variação da composição de uma solução devido à passagem de uma corrente elétrica

☐ pilha de concentração com transferência, pilha com fronteira líquida

24.8 Condutividades e interações íon-íon

☐ efeito de relaxação, diminuição da mobilidade do íon devido a distorção da atmosfera iônica

☐ efeito eletroforético, aumento do atrito viscoso devido ao deslocamento da atmosfera iônica em sentido oposto ao do movimento do íon central

☐ teoria de Debye-Hückel-Onsager, teoria que permite calcular a dependência com a concentração da condutividade molar de uma solução de um eletrólito forte,

$$\mathcal{K} = A + B\Lambda_m^\circ$$

☐ relação Green-Kubo, exprime uma propriedade de transporte em termos das flutuações das propriedades microscópicas de um sistema,

$$\kappa = \frac{1}{kTV}\int_0^\infty \langle j(0)j(t)\rangle\, dt$$

☐ função de correlação, média de um observável comparada em diferentes tempos,

$$\langle j(0)j(t)\rangle$$

Difusão

24.9 Interpretação termodinâmica

☐ força termodinâmica,

$$\mathcal{F} = -(\partial\mu/\partial x)_{p,T}$$

☐ relação de Einstein,

$$D = uRT/zF$$

☐ equação de Nernst-Einstein,

$$\Lambda_m = (\nu_+ z_+^2 D_+ + \nu_- z_-^2 D_-)(F^2/RT)$$

☐ equação de Stokes-Einstein,

$$D = kT/f$$

☐ regra de Walden: O produto $\eta\Lambda_m$ é aproximadamente constante para um mesmo íon em diferentes solventes

24.10 Equação da difusão

☐ equação de difusão, relaciona a velocidade de variação da concentração num ponto e a variação espacial da concentração nas vizinhanças deste mesmo ponto:

$$\partial c/\partial t = D\partial^2 c/\partial x^2$$

☐ convecção, transporte de partículas provocado pelo movimento de uma corrente de fluido

☐ fluxo convectivo,

$$J = cv$$

☐ equação da difusão generalizada, equação da difusão que inclui a convecção:

$$\partial c/\partial t = D\partial^2 c/\partial x^2 - v\partial c/\partial x$$

☐ técnica capilar, técnica para determinação experimental do coeficiente de difusão

☐ técnica do diafragma, técnica para determinação experimental do coeficiente de difusão

24.11 Probabilidades de difusão

☐ distância média percorrida pela difusão,

$$\langle x \rangle = 2(Dt/\pi)^{1/2}$$

☐ distância média quadrática percorrida pela difusão,

$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2}$$

24.12 Interpretação estatística

☐ marcha ao acaso unidimensional, marcha ao acaso sobre uma reta,

$$P = (2\tau/\pi t)^{1/2} e^{-x^2\tau/2t\lambda^2}$$

☐ equação de Einstein-Smoluchowski,

$$D = \lambda^2/2\tau$$

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Artigos de interesse geral

N. Agmon, The Grotthuss mechanism. *Chem. Phys. Letts.* **244**, 456 (1995).

P.J. Dunlop, B.J. Steel, and J.E. Lane, Experimental methods for studying diffusion in liquids, gases, and solids. In *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger and B.W. Rossiter), 4, 205. Wiley-Interscience, New York (1972).

B.L. Earl, Confusion in the expressions for transport coefficients. *J. Chem. Educ.* **66**, 147 (1989).

H.G. Herz, B.M. Braun, K.J. Müller, and R. Mauer, What is the physical significance of the pictures representing the Grotthuss H⁺ conductance mechanism? *J. Chem. Educ.* **64**, 777 (1987).

T. Kenney, Graham's law: defining gas velocities. *J. Chem. Educ.* **67**, 871 (1990).

D.G. Leaist, Diffusion and ionic conduction in liquids. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **5**, 661. VCH, New York (1993).

M.S.P. Sansom, I.H. Shrivastave, K.M. Ranatunga, and G.R. Smith, Simulations of ion channels: watching ions and water move. *Trends in Biol. Sci.* **25**, 368 (2000).

M. Spiro, Determination of transference numbers. In *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger and B.W. Rossiter), **2A**, 205. Wiley-Interscience, New York (1971).

Textos e fontes de dados e informações

A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications.* Wiley, New York (2000).

R.B. Bird, W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot, *Transport phenomena.* Wiley, New-York (1960).

J. Crank, *The mathematics of diffusion.* Clarendon Press, Oxford (1975).

C.E. Hecht, *Statistical mechanics and kinetic theory.* Dover, New York (1998).

J.O. Hirschfelder, *The molecular theory of gases and liquids.* Wiley, New York (1964).

W. Kauzmann, *Kinetic theory of gases.* Addison-Wesley, Reading (1966).

G.A. Krestov, N.P. Novosyolov, and I.S. Perelygin, *Ionic solvation.* Ellis Horwood/Prentice Hall, Hemel Hempstead (1993).

D.R. Lide (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Sections 5 and 6. CRC Press, Boca Raton (2000).

J.N. Murrell and A.D. Jenkins, *Properties of liquids and solutions.* Wiley-Interscience, New York (1994).

NIST thermodynamic and transport properties of pure fluids database, NIST standard reference database 12, National Institute of Standards and Testing, Gaithersburg (1995). Este material é em *CD-rom.*

J.S. Rowlinson and F.L. Swinton, *Liquids and liquid mixtures.* Butterworths, London (1982).

D. Tabor, *Gases, liquids, and solids.* Cambridge University Press (1991).

K.E. van Holde, W.C. Johnson, and P.S. Ho, *Principles of physical biochemistry.* Prentice Hall, Upper Saddle River (1998).

A.J. Walton, *Three phases of matter.* Oxford University Press (1983).

EXERCÍCIOS

Questões teóricas

24.1 (a) Use a teoria cinética para explicar as seguintes observações: (a) a velocidade de uma reação em fase gasosa depende da energia com que duas moléculas colidem, que por sua vez, depende das suas velocidades; (b) na atmosfera terrestre, gases leves, como o H_2 e He, são menos abundantes, enquanto gases pesados, como O_2, CO_2, e N_2, são mais abundantes.

24.1 (b) Apresente uma interpretação molecular para cada um dos seguintes processos: difusão, condução de calor, condução de eletricidade e viscosidade.

24.2 (a) Apresente uma interpretação molecular para a observação experimental de que a viscosidade de um gás aumenta com a temperatura, enquanto a viscosidade de um líquido diminui com o aumento da temperatura.

24.2 (b) Discuta o mecanismo da condução dos prótons em água líquida.

24.3 (a) Estabeleça os limites de aplicabilidade das seguintes expressões: (a) $J = -D(dc/dx)$, (b) $D = kT/f$, e (c) $D = kT/6\pi\eta a$.

24.3 (b) Discuta como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear, o espalhamento inelástico de nêutrons e o espalhamento dinâmico de luz podem ser utilizados para medir a mobilidade de moléculas em líquidos.

Exercícios numéricos

24.4 (a) Determine as razões entre (a) as velocidades médias e (b) as energias cinéticas médias das moléculas de H_2 e dos átomos de Hg, a 20 °C.

24.4 (b) Determine as razões entre (a) as velocidades médias e (b) as energias cinéticas médias dos átomos de He e dos átomos de Hg, a 25 °C.

24.5 (a) Um balão de vidro de 1,0 L contém $1{,}0 \times 10^{23}$ moléculas de H_2. A pressão do gás é 100 kPa. (a) Qual a temperatura do gás? (b) Qual é a velocidade média quadrática das moléculas? (c) A temperatura seria diferente se as moléculas fossem de O_2?

24.5 (b) A melhor bomba de vácuo de laboratório pode gerar um vácuo de cerca de 1 ntorr (nanotorr). Admitindo que o ar seja constituído por moléculas de N_2 com diâmetro de colisão de 395 pm, e que a temperatura seja de 25 °C, calcule (a) a velocidade média das moléculas, (b) o livre percurso médio, (c) a freqüência de colisão no gás.

24.6 (a) A que pressão o livre percurso médio no argônio, a 25 °C, é comparável às dimensões lineares de um balão de 1 L onde estiver encerrado? Admita que a seção eficaz de colisão, σ, seja 0,36 nm^2.

24.6 (b) A que pressão o livre percurso médio do argônio, a 25 °C, se torna comparável ao diâmetro dos próprios átomos?

24.7 (a) A uma altitude de 20 km, a temperatura é de 217 K e a pressão 0,050 atm. Qual é o livre percurso médio das moléculas de N_2? (σ = 0,43 nm^2).

24.7 (b) A uma altitude de 15 km, a temperatura é de 217 K e a pressão 12,1 kPa. Qual é o livre percurso médio das moléculas de N_2? (σ = 0,43 nm^2).

24.8 (a) Quantas colisões um certo átomo de Ar faz em 1,0 s, quando a temperatura do gás é 25 °C e a pressão é (a) de 10 atm, (b) de 1,0 atm e (c) de 1,0 μatm?

24.8 (b) Quantas colisões por segundo efetua uma molécula de N_2 na atmosfera a uma altitude de 15 km? (Veja os dados necessários no exercício 24.7b.)

24.9 (a) Calcule o livre percurso médio das moléculas no ar usando σ = 0,43 nm^2, a 25 °C, e (a) 10 atm, (b) 1 atm e (c) $1{,}0 \times 10^{-6}$ atm.

24.9 (b) Calcule o livre percurso médio das moléculas de dióxido de carbono no ar usando σ = 0,52 nm^2, a 25 °C e (a) 15 atm, (b) 1,0 bar e (c) 1,0 torr.

24.10 (a) Usando a distribuição de Maxwell estime a fração de moléculas de N_2 que, a 500 K, têm velocidades no intervalo de 290 a 300 m s^{-1}.

24.10 (b) Usando a distribuição de Maxwell estime a fração de moléculas de CO_2 que, a 300 K, têm velocidades no intervalo de 200 a 250 m s^{-1}.

24.11 (a) Uma superfície sólida, com 2,5 mm × 3,0 mm, está exposta ao argônio gasoso a 90 Pa e 500 K. Quantas colisões os átomos de Ar fazem com esta superfície em 15 s?

24.11 (b) Uma superfície sólida, com 3,5 mm × 4,0 cm, está exposta ao hélio gasoso a 111 Pa e 1500 K. Quantas colisões os átomos de He fazem com esta superfície em 10 s?

24.12 (a) Uma câmara de efusão tem um orifício circular com o diâmetro de 2,50 mm. Se a massa molar do sólido na câmara for de 260 g mol^{-1} e se a pressão de vapor for de 0,835 Pa, a 400 K, de quanto diminuirá a massa de sólido em um período de 2,00 h?

24.12 (b) Uma câmara de efusão tem um orifício circular com o diâmetro de 3,00 mm. Se a massa molar do sólido na câmara for de 300 g mol^{-1}, e se a pressão de vapor, a 450 K, for de 0,224 Pa, de quanto diminuirá a massa de sólido em um período de 24,00 h?

24.13 (a) Calcule o fluxo de energia provocado por um gradiente de temperatura de 2,5 K m^{-1} numa amostra de argônio cuja temperatura média é de 273 K.

24.13 (b) Calcule o fluxo de energia provocado por um gradiente de temperatura de 3,5 K m^{-1} numa amostra de hidrogênio cuja temperatura média é de 260 K.

24.14 (a) Com o valor experimental da condutividade térmica do neônio (Tabela 24.2), estime a seção eficaz de colisão dos átomos de Ne a 273 K.

24.14 (b) Com o valor experimental da condutividade térmica do nitrogênio (Tabela 24.2), estime a seção eficaz de colisão das moléculas de N_2 a 298 K.

24.15 (a) Numa janela de vidraça dupla, os vidros estão separados por uma distância de 5,0 cm. Qual a taxa de transferência de calor, pela condução, de um quarto quente (a 25 °C) para o exterior frio (a −10 °C) através de uma janela com 1,0 m^2 de área? Qual a potência do calefator capaz de compensar a perda de calor?

24.15 (b) Duas folhas de cobre, com 1,50 m^2 de área, estão separadas por 10 cm. Qual a taxa de transferência de calor, pela condução, da folha quente (a 50 °C) para a fria (a −10 °C)? Qual a taxa de perda de calor?

24.16 (a) Um manômetro está ligado a um balão com dióxido de carbono sob pequena pressão. O gás escapa por pequenino orifício e o intervalo de tempo para a leitura do manômetro cair de 75 cm para 50 cm é de 52 s. Quando a experiência é repetida com o nitrogênio (massa molar M = 28,02 g mol^{-1}) passam-se 42 s para o manômetro assinalar a mesma queda de pressão. Estime a massa molar do dióxido de carbono.

24.16 (b) Um manômetro está ligado a um balão que contém nitrogênio sob pequena pressão. O gás escapa através de pequenino orifício, e o tempo para a leitura do manômetro cair de 65,1 cm para 42,1 cm é de 18,5 s. A mesma experiência, repetida com um fluorcarbono gasoso no balão, mostra que a queda de pressão mencionada ocorre no intervalo de tempo de 82,3 s. Estime a massa molar do segundo gás.

24.17 (a) Uma nave espacial, de 3,0 m^3 de volume, é atingida por um pequeno meteorito que abre no seu casco orifício com raio de 0,10 mm. Se a pressão de oxigênio no interior do veículo for, inicialmente, 80 kPa e se a temperatura for de 298 K, quanto tempo se passará até que a pressão seja 70 kPa?

24.17 (b) Um vaso, de volume interno de 22,0 m^3, tem um pequeno orifício cujo raio é de 0,050 mm. Se a pressão inicial de nitrogênio no vaso for de 122 kPa e a temperatura 293 K, em que intervalo de tempo a pressão atingirá 105 kPa?

24.18 (a) Estime a seção eficaz de colisão dos átomos de Ne, a 273 K, com o valor experimental da viscosidade do gás (Tabela 24.2).

24.18 (b) Estime a seção eficaz de colisão das moléculas de nitrogênio, a 273 K, com o valor experimental da viscosidade (Tabela 24.2).

24.19 (a) Calcule a pressão de entrada necessária para manter um fluxo permanente de nitrogênio, a 293 K, com a vazão de 9,5 × 10^5 L h^{-1}, através de um tubo de 8,50 m de comprimento e 1,00 cm de diâmetro. A pressão de saída do gás é de 1,00 bar e o volume escoado foi medido nessa pressão.

24.19 (b) Calcule a pressão de entrada necessária para manter a vazão de 8,70 cm^3 s^{-1} no escoamento do nitrogênio, a 300 K, através de um tubo de 10,5 m de comprimento e diâmetro de 15 mm. A pressão de saída do gás é de 1,00 bar. O volume do gás foi medido nessa pressão.

24.20 (a) Calcule a viscosidade do ar a (a) 273 K, (b) 298 K e (c) 1000 K. Considere σ = 0,40 nm^2. (Os valores experimentais são 173 μP a 273 K, 182 μP a 20 °C e 394 μP a 600 °C.)

24.20 (b) Calcule a viscosidade do vapor de benzeno a (a) 273 K, (b) 298 K e (c) 1000 K. Use σ = 0,88 nm^2.

24.21 (a) Calcule a condutividade térmica do (a) argônio e do (b) hélio, a 300 K e 1,0 mbar. Cada gás está confinado num vaso cúbico, de aresta igual a 10 cm, com uma face a 310 K e a face oposta a 295 K. Qual a taxa do fluxo de energia térmica de uma parede para a outra, em cada caso?

24.21 (b) Calcule as condutividades térmicas do (a) neônio e do (b) nitrogênio, a 300 K e 15 mbar. Cada gás está confinado num vaso cúbico de aresta igual a 15 cm, com uma face a 305 K e a face oposta a 295 K. Qual a taxa do fluxo de energia térmica de uma face para a outra, em cada caso?

24.22 (a) A viscosidade do dióxido de carbono gasoso foi medida pela comparação da velocidade de escoamento através de um capilar longo (fórmula de Poiseuille) com a velocidade de escoamento do argônio. Para uma mesma diferença de pressão, um certo volume de dióxido de carbono levou 55 s para escoar, enquanto o mesmo volume de argônio levou 83 s. A viscosidade do argônio, a 25 °C, é 208 μP. Qual é a viscosidade do dióxido de carbono? Estime o diâmetro da molécula de dióxido de carbono.

24.22 (b) A viscosidade de um clorofluorcarbono (CFC) foi medida pela comparação da velocidade de escoamento através de um capilar longo (fórmula de Poiseuille) com a velocidade de escoamento do argônio. Para uma mesma diferença de pressão, um certo volume de CFC levou 72,0 s para escoar, enquanto o mesmo volume de argônio levou

18,0 s para escoar. A viscosidade do argônio, a 25 °C, é 208 μP. Qual é a viscosidade do CFC. Estime o diâmetro da molécula do CFC. Tomar $M = 200$ g mol^{-1}.

24.23 (a) Calcule a condutividade térmica do argônio ($C_{V,m} = 12{,}5$ J K^{-1} mol^{-1}, $\sigma = 0{,}36$ nm^2) na temperatura ambiente (20 °C).

24.23 (b) Calcule a condutividade térmica do nitrogênio ($C_{V,m} = 20{,}8$ J K^{-1} mol^{-1}, $\sigma = 0{,}43$ nm^2) na temperatura ambiente (20 °C).

24.24 (a) Calcule o coeficiente de difusão do argônio, a 25 °C e sob pressão de (a) 1,00 Pa, (b) 100 kPa e (c) 10,0 MPa. Se houver um gradiente de pressão de 0,10 atm cm^{-1} num tubo, qual o fluxo de gás provocado pela difusão?

24.24 (b) Calcule o coeficiente de difusão do nitrogênio, a 25 °C e sob pressão de (a) 10,0 Pa, (b) 100 kPa, (c) 15,0 MPa. Se houver um gradiente de pressão de 0,20 bar m^{-1} num tubo, qual o fluxo de gás provocado pela difusão?

24.25 (a) A mobilidade do íon cloreto, em solução aquosa a 25 °C, é $7{,}91 \times 10^{-8}$ m^2 s^{-1} V^{-1}. Calcule a condutividade molar do íon.

24.25 (b) A mobilidade do íon acetato, em solução aquosa a 25 °C, é $4{,}24 \times 10^{-8}$ m^2 s^{-1} V^{-1}. Calcule a condutividade molar do íon.

24.26 (a) A mobilidade do íon Rb^+ em solução aquosa, a 25 °C, é de $7{,}92 \times 10^{-8}$ m^2 s^{-1} V^{-1}. A diferença de potencial entre dois eletrodos imersos na solução é de 35,0 V. Se a separação entre os eletrodos for de 8,00 mm, qual a velocidade de migração dos íons Rb^+?

24.26 (b) A mobilidade do íon Li^+ em solução aquosa é $4{,}01 \times 10^{-8}$ m^2 s^{-1} V^{-1}, a 25 °C. A diferença de potencial entre dois eletrodos imersos na solução é 12,0 V. Se a separação entre os eletrodos for de 1,00 cm, qual a velocidade de migração dos íons?

24.27 (a) Que fração da corrente total é a dos íons Li^+ quando uma corrente passa por uma solução de LiBr, a 25 °C?

24.27 (b) Que fração da corrente total é a dos íons Cl^- quando uma corrente circula por uma solução aquosa de NaCl, a 25 °C?

24.28 (a) As condutividades molares limites do KCl, KNO_3 e $AgNO_3$ são, respectivamente, em mS m^2 mol^{-1}, iguais a 14,99, 14,50 e 13,34, todas a 25 °C. Qual a condutividade molar limite do AgCl nesta temperatura?

24.28 (b) As condutividades molares limites do NaI, $NaCH_3CO_2$ e $Mg(CH_3CO_2)_2$ são, respectivamente, em mS m^2 mol^{-1}, iguais a 12,69, 9,10 e 18,78, todas a 25 °C. Qual a condutividade molar limite do MgI_2 nesta temperatura?

24.29 (a) As condutividades iônicas molares, a 25 °C, dos íons Li^+, Na^+ e K^+ são, respectivamente, em mS m^2 mol^{-1}, 3,87, 5,01 e 7,35. Quais as mobilidades dos íons?

24.29 (b) A 25 °C, as condutividades iônicas molares dos íons F^-, Cl^- e Br^- são, respectivamente, em mS m^2 mol^{-1}, iguais a 5,54, 7,635 e 7,81. Quais as mobilidades dos íons?

24.30 (a) A mobilidade do íon NO_3^- em solução aquosa, a 25 °C, é $7{,}40 \times 10^{-8}$ m^2 s^{-1} V^{-1}. Calcule o coeficiente de difusão do íon em água, a 25 °C.

24.30 (b) A mobilidade do íon $CH_3CO_2^-$ em solução aquosa, a 25 °C, é $4{,}24 \times 10^{-8}$ m^2 s^{-1} V^{-1}. Calcule o coeficiente de difusão do íon em água, a 25 °C.

24.31 (a) O coeficiente de difusão do CCl_4 no heptano, a 25 °C, é $3{,}17 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1}. Estime o tempo necessário para uma molécula de CCl_4 ter um deslocamento médio quadrático de 5,0 mm.

24.31 (b) O coeficiente de difusão do I_2 no hexano, a 25 °C, é $4{,}05 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1}. Estime o tempo necessário para uma molécula de iodo ter um deslocamento médio quadrático de 1,0 cm.

24.32 (a) Estime o raio efetivo da molécula de sacarose em água, a 25 °C, sabendo que o coeficiente de difusão é $5{,}2 \times 10^{-10}$ m^2 s^{-1} e que a viscosidade da água é 1,00 cP.

24.32 (b) Estime o raio efetivo da molécula de glicina em água, a 25 °C, sabendo que o seu coeficiente de difusão é $1{,}055 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1} e que a viscosidade da água é 1,00 cP.

24.33 (a) O coeficiente de difusão do iodo molecular no benzeno é $2{,}13 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1}. Quanto tempo leva a molécula para fazer um salto de um diâmetro molecular (aproximadamente o tamanho dos saltos no movimento de translação)?

24.33 (b) O coeficiente de difusão do CCl_4 no heptano é $3{,}17 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1}. Quanto tempo leva uma molécula para saltar um diâmetro molecular (aproximadamente o tamanho dos saltos no movimento de translação)?

24.34 (a) Qual a distância média quadrática percorrida por uma molécula de iodo no benzeno, e por uma molécula de sacarose em água, a 25 °C, em 1,0 s?

24.34 (b) Que tempo leva, em média, para as moléculas mencionadas no Exercício 24.34a para migrar a um ponto distante (a) 1,0 mm, (b) 1,0 cm, do ponto de partida?

PROBLEMAS†

Problemas numéricos

24.1 Em vez de se usar o arranjo experimental descrito na Fig. 24.8, pode-se medir a velocidade das moléculas por meio de uma montagem de discos fendilhados girantes. O aparelho utilizado dispõe de cinco discos coaxiais, de 5,0 cm de diâmetro, separados por 1,0 cm. As fendas, na borda dos discos, localizam-se com um espaçamento de 2,0° entre os discos vizinhos. As intensidades relativas, I, do feixe de átomos de Kr, em duas temperaturas diferentes, e para diferentes velocidades de rotação, são as seguintes

ν/Hz	20	40	80	100	120
I(40 K)	0,846	0,513	0,069	0,015	0,002
I(100 K)	0,592	0,485	0,217	0,119	0,057

Achar as distribuições das velocidades das moléculas, $f(v_x)$, em cada temperatura, e verificar se elas confirmam a distribuição teórica para um sistema unidimensional.

24.2 A polícia rodoviária, utilizando um radar, fez o levantamento das velocidades dos carros que passaram, nos dois sentidos de uma estrada, sob um viaduto. As velocidades (em quilômetros por hora), o número de carros (entre parênteses) e o sentido do movimento (para leste, E, ou para o oeste, O) foram os seguintes: 80 E (40), 85 E (62), 90 E (53), 95 E (12), 100 E (2); 80 O (38), 85 O (59), 90 O (60), 100 O (2). Quais são (a) velocidade média, (b) o módulo médio da velocidade e (c) a velocidade média quadrática?

24.3 A distribuição de alturas (em metros) de um grupo de pessoas é a seguinte (o número de pessoas está entre parênteses): 1,80 (1), 1,82 (2), 1,84 (4), 1,86 (7), 1,88 (10), 1,90 (15), 1,92 (9), 1,94 (4), 1,96 (0), 1,98 (1). Quais são (a) a altura média, (b) a altura média quadrática do grupo?

24.4 Calcule a razão entre as condutividades térmicas do hidrogênio gasoso a 300 K e a 10 K. Tenha cuidado e analise os modos de movimento termicamente ativos nas duas temperaturas.

24.5 No método de Knudsen para a determinação da pressão de vapor, uma amostra previamente pesada é encerrada numa câmara de efusão. A perda de massa da amostra, num certo intervalo de tempo, está relacionada com a pressão de vapor na temperatura da experiência. Se Δm for a massa perdida no intervalo de tempo Δt, através de um orifício circular com o raio R, determine a expressão que relaciona a pressão de vapor, p, a Δm e Δt. Uma célula de Knudsen foi usada para medir a pressão de vapor do germânio a 1000 °C. A perda de massa foi de 43 μg, na efusão do vapor, durante 7200 s, através de um orifício com 0,50 mm de raio. Qual a pressão do vapor de germânio a 1000 °C? Admita que o gás seja monoatômico.

24.6 O nuclídeo ^{244}Bk (berquélio 244) decai pela emissão de partículas alfas, que capturam elétrons e formam átomos de He. A meia-vida da desintegração é de 4,4 h. Uma amostra do nuclídeo, com 1,0 mg, foi colocada numa câmara com volume de 1,0 cm^3, impermeável à radiação α, mas com pequeno orifício com raio de 2,0 μm. Qual a pressão do hélio na câmara, a 298 K, depois de (a) 1,0 h e (b) 10 h?

24.7 Um aparelho de feixe atômico é projetado para operar com (a) cádmio ou (b) mercúrio. A fonte do feixe é uma câmara mantida a 380 K, com pequena fenda de 1,0 cm × 1,0 cm × 10^{-3} cm. Na temperatura mencionada, a pressão de vapor do cádmio é de 0,13 Pa e a do mercúrio 152 kPa. Qual a corrente atômica (isto é, número de átomos por unidade de tempo) nos feixes?

24.8 As condutividades se medem, muitas vezes, pela comparação entre a resistência de uma célula especial cheia com a solução e depois cheia com uma solução padrão, comumente solução de cloreto de potássio. A 25 °C, a condutividade da água é 76 mS m^{-1} e a de solução de KCl(aq) 0,100 M é 1,1639 S m^{-1}. A resistência da célula cheia com a solução de KCl é de 33,21 Ω, e quando cheia com a solução de CH_3COOH é de 300 Ω. Qual a condutividade molar do ácido acético na concentração e na temperatura mencionadas?

24.9 As resistências de diversas soluções de NaCl, preparadas por sucessivas diluições de uma amostra inicial, foram medidas numa célula cuja constante (a constante C na relação $\mathcal{K} = C/R$) é de 0,2063 cm^{-1}. Encontraram-se os seguintes valores:

c/(mol L^{-1})	0,000 50	0,0010	0,0050	0,010	0,020	0,050
R/Ω	3314	1669	342,1	174,1	89,08	37,14

† Os problemas marcados pelo símbolo ‡ foram propostos por Charles Trapp, Carmen Giunta, e Marshall Cady.

Verifique se a condutividade molar segue a lei de Kohlrausch e determine a condutividade molar limite. Determine o coeficiente $\mathcal{K}$ da expressão da lei. Com o valor de $\mathcal{K}$ (que depende somente da natureza dos íons, mas não da identidade dos íons) e sabendo que $\lambda(Na^+) = 5{,}01$ mS m^2 mol^{-1} e $\lambda(I^-) = 7{,}68$ mS m^2 mol^{-1}, estime (a) a condutividade molar, (b) a condutividade e (c) a resistência da célula, quando a amostra for de NaI(aq) 0,010 M, a 25 °C.

24.10 Depois da correção apropriada para se levar em conta a condutividade da água, a condutividade de uma solução aquosa saturada de AgCl, a 25 °C, é de 0,1887 mS m^{-1}. Qual a solubilidade do cloreto de prata nesta temperatura?

24.11 Quais são as velocidades de migração dos íons Li^+, Na^+ e K^+ em água, quando há uma diferença de potencial de 10 V aplicada aos eletrodos de uma célula de condutividade afastados um do outro de 1,00 cm? Quanto tempo um íon leva para ir de um eletrodo para o outro? Na medição de condutividade é normal usar corrente alternada. Quais os deslocamentos dos íons mencionados, medidos em (a) centímetros e (b) diâmetros do solvente (cerca de 300 pm), durante meio ciclo do potencial aplicado com a freqüência de 1,0 kHz?

24.12 As mobilidades do H^+ e do Cl^- em água, a 25 °C, são, respectivamente, em m^2 s^{-1} V^{-1}, de $3{,}623 \times 10^{-7}$ e $7{,}91 \times 10^{-8}$. Que fração da corrente é pertinente aos prótons numa solução de HCl(aq) $1{,}0 \times 10^{-3}$ M? Que fração da corrente é fruto dos prótons quando à solução do ácido se adiciona NaCl até a solução ser 1,0 mol L^{-1} no sal? Observe como a concentração, e também a mobilidade, governam a passagem da corrente e o transporte de carga.

24.13 Numa experiência de fronteira móvel, com KCl, o tubo vertical da montagem apresenta o diâmetro interno de 4,146 mm e contém solução de KCl aquoso na concentração de 0,021 mol L^{-1}. Pelo tubo circulou uma corrente estável de 18,2 mA e o avanço da fronteira foi o seguinte:

Δt/s	200	400	600	800	1000
x/mm	64	128	192	254	318

Calcule o número de transporte do K^+, a sua mobilidade e a sua condutividade iônica.

24.14 O próton tem mobilidade anormalmente elevada em água, mas ele se comporta normalmente em amônia líquida? Para investigar esta questão, montou-se uma experiência de fronteira móvel para determinar-se o número de transporte do NH_4^+ em amônia líquida (o íon análogo ao H_3O^+ na água líquida), a −40 °C (J. Baldwin, J. Evans e J.B. Gill, *J. Chem. Soc.* A, 3389 (1971)). A corrente estável da medida foi de 5,000 mA. No intervalo de tempo de 2500 s, a fronteira entre uma solução de iodeto de mercúrio(II) e iodeto de amônio avançou de 286,9 mm, para uma solução 0,01365 mol kg^{-1} (molal) e de 92,03 mm, para uma solução 0,04255 mol kg^{-1}. Calcule o número de transporte do NH_4^+ em cada concentração e comentar a conclusão sobre a mobilidade do próton na amônia líquida. O diâmetro do tubo era de 4,146 mm e a densidade da amônia líquida, de 0,682 g cm^{-3}.

24.15 Preparou-se uma solução diluída de permanganato de potássio em água, a 25 °C. Inicialmente a solução foi colocada num tubo horizontal de 10 cm de comprimento, e observou-se que havia modificação linear na coloração púrpura da solução da esquerda (onde a concentração era de 0,100 mol L^{-1}) para a direita (onde a concentração era de 0,050 mol L^{-1}). Qual o valor e qual o sentido da força termodinâmica que atua sobre o soluto (a) na extremidade esquerda do tubo, (b) no meio do tubo e (c) na extremidade direita do tubo? Calcule a força por mol e também por molécula, para cada caso.

24.16 Estime os coeficientes de difusão e os raios hidrodinâmicos efetivos dos cátions dos metais alcalinos em água a partir das mobilidades a 25 °C. Estime o número aproximado de moléculas de água que são arrastadas pelo movimento dos cátions. Os raios iônicos estão na Tabela 21.3.

24.17 A ressonância magnética nuclear pode ser usada para se determinar a mobilidade das moléculas nos líquidos. Um conjunto de medidas do coeficiente de difusão do metano no tetracloreto de carbono levou ao valor de $2{,}05 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1} a 0 °C e $2{,}89 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1} a 25 °C. Deduza toda a informação que se possa conseguir, sobre a mobilidade do metano no tetracloreto de carbono.

24.18 Uma solução concentrada de sacarose é colocada numa proveta comprida, cujo diâmetro é de 5,0 cm. A solução tinha 10 g de sacarose e 5,0 cm^3 de água. Depois, colocou-se cuidadosamente na proveta 1,0 L de água, por cima da camada da solução, sem haver misturação. Ignore efeitos gravitacionais e leve em conta somente o processo de difusão. Então, ache a concentração num ponto 5,0 cm acima da camada inferior depois de um intervalo de tempo de (a) 10 s, (b) 1,0 ano.

24.19 Em uma série de observações experimentais determinou-se o deslocamento de esferas de borracha de

raio 0,212 μm. A média dos quadrados das distâncias percorridas, para diferentes intervalos de tempo, são, em média, como mostradas a seguir:

t/s	30	60	90	120
$10^{12}\langle x^2\rangle/\text{m}^2$	88,2	113,5	128	144

Esses resultados foram utilizados, originalmente, para a determinação do número de Avogadro. Atualmente, existem maneiras melhores para a determinação de N_A, e assim podemos utilizar esses dados para a determinação de uma outra grandeza. Determine a viscosidade efetiva da água na temperatura desse experimento (25 °C).

24.20‡ A.K. Srivastava, R.A. Samant e S.O. Patankar (*J. Chem. Eng. Data* **41**, 431 (1996)) mediram a condutância de diversos sais em uma mistura binária de solventes: água e 1,3-dioxolana-2-ona (carbonato de etileno), que é um solvente dipolar aprótico. Os resultados obtidos, para as condutâncias a 25 °C numa solução a 80% ponderais do carbonato de etileno, foram:

NaI

c/(mmol L^{-1})	32,02	20,28	12,06	8,64	2,85	1,24	0,83
Λ_m/(S cm^2 mol^{-1})	50,26	51,99	54,01	55,75	57,99	58,44	58,67

KI

c/(mmol L^{-1})	17,68	10,88	87,19	2,67	1,28	0,83	0,19
Λ_m/(S cm^2 mol^{-1})	42,45	45,91	47,53	51,81	54,09	55,78	57,42

Calcule Λ_m° para o NaI e o KI nesta mistura de solventes, e também $\lambda°(\text{Na}) - \lambda°(\text{K})$. Compare os resultados com os das condutividades em solução aquosa, para as concentrações mencionadas. Use a Tabela 24.5 na *Seção de Dados*.

24.21‡ A. Fenghour, W.A. Wakeham, V. Vesovic, J.T.R. Watson, J. Millat e E. Vogel (*J. Phys. Chem. Ref. Data* **24**, 1649 (1995)) compilaram extensas tabelas de viscosidades da amônia em fases líquida e vapor. Estime o diâmetro molecular efetivo do NH_3 com base nas seguintes viscosidades da fase vapor: (a) $\eta = 9{,}08 \times 10^{-6}$ kg m^{-1} s^{-1} a 270 K e 1,00 bar; (b) $\eta = 1{,}749 \times 10^{-5}$ kg m^{-1} s^{-1} a 490 K e 10,0 bar.

24.22‡ G. Bakale, K. Lacmann e W.F. Schmidt (*J. Phys. Chem.* **100**, 12477 (1996)) mediram a mobilidade do íon C_{60}^-. em vários solventes apolares. No cicloexano, a 22 °C, a mobilidade é 1,1 cm^2 V^{-1} s^{-1}. Estime o raio efetivo do íon C_{60}^-. A viscosidade do solvente é de $0{,}93 \times 10^{-3}$ kg m^{-1} s^{-1}. *Comentário.* Os pesquisadores mencionados interpretaram a grande diferença entre o raio calculado e o raio de van der Waals do C_{60} neutro em termos de uma camada de solvatação em torno do íon.

Problemas teóricos

24.23 A partir da distribuição de Maxwell-Blotzmann deduza a expressão da velocidade mais provável das moléculas de um gás, na temperatura T. Demonstre também a validade da conclusão relativa à equipartição de energia de que a energia cinética média de translação em três dimensões, das moléculas de um gás, ser igual a $3kT/2$.

24.24 Imagine moléculas de um gás que estão restritas a movimentos em um plano (gás bidimensional). Calcule a distribuição de velocidades e determine a velocidade média das moléculas na temperatura T.

24.25 Um seletor de velocidades especialmente construído deixa passar um feixe de moléculas provenientes de um forno, na temperatura T, mas bloqueia a passagem de moléculas com velocidade maior do que a velocidade média. Qual é a velocidade média das moléculas do feixe que atravessa o seletor, relativamente ao valor inicial, admitindo o problema como unidimensional?

24.26 Qual é a fração de moléculas que tem velocidades (a) maiores do que a velocidade média quadrática e (b) menores do que a velocidade média quadrática? (c) Quais são as frações com velocidades maiores do que a velocidade média, e velocidades menores do que a velocidade média?

24.27 Calcule a razão entre a fração de moléculas de um gás que tem a velocidade no intervalo Δv nas vizinhanças de nc^* e a mesma fração nas vizinhanças de c^*. Esse cálculo serve para determinar a fração de moléculas muito energéticas (importante na teoria das reações químicas). Estimar o valor da razão para $n = 3$ e $n = 4$.

24.28 Mostrar que a razão entre os números de transporte t' e t'' de dois cátions numa solução depende das concentrações c' e c'' e das mobilidades u' e u''.

24.29 Verifique que a Eq. 24.88 é uma solução da equação de difusão com o valor inicial correto.

24.30 A equação da difusão é válida quando são muitos os deslocamentos elementares no intervalo de tempo considerado. Os cálculos da marcha ao acaso, porém, também permitem a discussão das distribuições em intervalos de tempo curtos e longos. Com a Eq. 24.92, calcule a probabilidade de a partícula móvel estar a seis passos da origem (isto é, em $x = 6\lambda$) depois de (a) quatro, (b) seis e (c) doze passos.

24.31 Use um programa matemático para calcular a probabilidade P, numa marcha ao acaso unidimensional, de a partícula estar em $x = n\lambda$, para $n = 6, 10, 14, ..., 60$. Compare os valores numéricos com os que se obtêm com a expressão analítica válida para um grande número de passos. Em que valor de n a discrepância não é maior do que 0,1%?

24.32‡ Uma solução diluída de um eletrólito fraco (1,1) contém pares iônicos neutros e íons em equilíbrio ($AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$). Mostre que a condutividade molar dessa solução pode ser expressa, em função do grau de ionização, pela equação

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m(\alpha)} + \frac{(1-\alpha)\Lambda_m^\circ}{\alpha^2\Lambda_m(\alpha)^2}$$

onde Λ_m° é a condutividade molar limite.

Aplicações: em Astrofísica e à Biologia

24.33 Calcule a velocidade de escape (isto é, a velocidade inicial mínima que um corpo tem que ter, na superfície do planeta, para chegar com velocidade nula no infinito) de um planeta de raio R. Calcule o valor desta velocidade (a) na Terra, com $R = 6{,}37 \times 10^6$ m, $g = 9{,}81$ m s^{-2}, (b) em Marte, com $R = 3{,}38 \times 10^6$ m e $m_{\text{Marte}}/m_{\text{Terra}} = 0{,}108$. A que temperatura as moléculas de H_2, de He e de O_2 têm velocidades médias iguais a essas velocidades de escape? Que fração das moléculas desses gases tem velocidade suficiente para escapar de cada planeta quando a temperatura for de (a) 240 K e (b) 1.500 K? Cálculos deste tipo são importantes para a determinação da composição de atmosferas planetárias.

24.34‡ O espaço sideral é um meio bastante diferente dos ambientes gasosos que encontramos na Terra. Por exemplo, a densidade representativa do meio é cerca de 1 átomo por centímetro cúbico e este átomo é, nos casos típicos, de hidrogênio, H. A temperatura do meio, devida à radiação de fundo das estrelas, é de 10.000 K aproximadamente. Estimar o coeficiente de difusão e a condutividade térmica do H, nessas condições. *Comentário*. A energia é transferida com muito mais eficiência pela radiação.

24.35 O grande cientista italiano Enrico Fermi era mestre em fazer boas estimativas com base em poucos dados conhecidos. Estas estimativas são exemplos de "cálculos de Fermi". Faça uma dessas estimativas para o tempo que um vírus de gripe, suspenso no ar, com a massa molar de 100 kg mol^{-1}, leva para cobrir a distância entre duas pessoas conversando, separadas por 1,0 m, pela difusão no ar, sem vento.

24.36 O coeficiente de difusão de um tipo particular de uma molécula de t-RNA, é $D = 1{,}0 \times 10^{-11}$ m^2 s^{-1} no meio celular. Quanto tempo leva uma molécula, produzida no núcleo da célula, para chegar às paredes das células, a 1,0 μm de distância, correspondendo ao raio da célula?

24.37‡ Neste problema vamos analisar um modelo de transporte do oxigênio do ar dos pulmões para o sangue. Primeiramente, mostre que, para as condições inicial e de contorno $c(x,t) = c(x,0) = c_0$ $(0 < x < \infty)$ e $c(0,t) = c_S$ $(0 \le t \le\ )$, onde c_0 e c_S são constantes, a concentração $c(x,t)$ é dada por

$$c(x,t) = c_0 + (c_s - c_0)\{1 - \text{erf}(\xi)\} \qquad \xi(x,t) = \frac{x}{(4Dt)^{1/2}}$$

onde erf(ξ) é a função erro (*Justificativa* 12.3). A concentração $c(x,t)$ descreve a difusão a partir de um plano yz de concentração constante. Esta expressão é representativa para o caso de uma fase condensada que absorve um componente de uma fase gasosa. Esboce, agora, os gráficos dos perfis de concentração, em diferentes tempos, para o caso da difusão do oxigênio em água a 298 K ($D = 2{,}10 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1}). Utilize uma dimensão espacial compatível para o caso da passagem do oxigênio dos pulmões para o sangue, através dos alvéolos. Utilize $c_0 = 0$ e c_S igual à solubilidade do oxigênio em água. *Sugestão*. Use um programa matemático.

Capítulo 25

As Velocidades das Reações Químicas

Este capítulo é o primeiro de uma seqüência que aborda as reações químicas. Ele começa com uma discussão sobre a definição da velocidade de reação e esboça as técnicas para a sua medida. Os resultados das medidas mostram que as velocidades das reações dependem de maneira característica das concentrações dos reagentes (e, algumas vezes, dos produtos). É possível representar esta dependência mediante equações diferenciais, conhecidas como as leis de velocidade. A resolução das equações diferenciais leva a expressões que dão a concentração de qualquer espécie presente no sistema reacional em qualquer instante posterior ao início da reação. A forma da lei de velocidade também proporciona uma certa compreensão sobre as etapas elementares do processo reacional. O problema maior neste sentido é o da obtenção da lei de velocidade a partir de um mecanismo proposto e a sua comparação com os resultados experimentais. As etapas elementares têm leis de velocidade simples e estas leis podem ser combinadas utilizando-se uma ou mais aproximações. Entre estas aproximações figura a da etapa determinante da velocidade de uma reação, a da concentração em estado permanente (concentração constante no tempo) de um intermediário e a da existência de equilíbrio de algumas reações.

Este capítulo inicia o estudo da **cinética química**, a investigação das velocidades de reação, mostrando como elas podem ser medidas e interpretadas. Os outros capítulos desta parte do texto ampliam a exposição do material com mais detalhes e aplicam-no a casos mais complicados ou mais especializados. A velocidade de uma reação química pode depender de variáveis sob nosso controle, como pressão, temperatura, presença de catalisadores, e é possível em muitos casos otimizar a velocidade pela escolha apropriada das condições. A investigação das velocidades das reações também leva ao estudo dos **mecanismos** de reações e à expressão deste mecanismo por uma seqüência de etapas elementares.

CINÉTICA QUÍMICA EMPÍRICA

A primeira etapa na análise da cinética das reações é a do estabelecimento da estequiometria da reação e a identificação de reações secundárias. Os dados básicos da cinética química são então as concentrações dos reagentes e dos produtos em tempos diferentes a partir do início da reação. As velocidades da maioria das reações químicas dependem da temperatura e, por isso, nas experiências comuns de cinética, se mantém constante a temperatura do sistema reacional durante a reação. Esta circunstância constitui demanda crítica sobre a montagem da experiência. As reações em fase gasosa, por exemplo, são muitas vezes realizadas num vaso de reação em contato térmico com um grande bloco metálico. As reações em fase líquida são feitas em termostatos eficientes, mesmo as reações em fluxo. Técnicas especiais foram desenvolvidas para a investigação de reações em temperaturas muito baixas, como as que ocorrem nas nuvens interestelares. Por exemplo, a expansão supersônica do gás da reação pode ser usada para atingir temperaturas tão baixas quanto 10 K. Para trabalhar em fase líquida e em fase sólida, alcançam-se temperaturas muito baixas fazendo um líquido frio, ou gás frio, escoar em torno do vaso reacional. Uma outra técnica consiste em mergulhar todo o vaso reacional em um recipiente termicamente isolado cheio com um líquido criogênico, como o hélio líquido (para se trabalhar em torno de 4 K) ou o nitrogênio líquido (para se trabalhar nas vizinhanças de 77 K). Algumas vezes opera-se em condições anisotérmicas. Por exemplo, o tempo útil de estocagem de um fármaco caro pode ser investigado numa experiência em que se eleva lentamente a temperatura de uma única amostra.

25.1 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

O método adotado para acompanhar as mudanças de concentração depende das espécies químicas envolvidas e da rapidez das alterações. Muitas reações atingem o equilíbrio em minutos ou horas, e é possível aproveitar várias técnicas para acompanhar as mudanças de concentração.

(a) Acompanhamento do avanço de uma reação

É possível que num sistema reacional com pelo menos um componente gasoso o avanço da reação provoque modificação da pressão se o sistema operar a volume constante. O avanço deste tipo de reação poderá ser acompanhado, portanto, registrando-se a variação da pressão em função do tempo.

Exemplo 25.1
Monitorando a variação da pressão

Determine como varia a pressão do sistema reacional na decomposição em fase gasosa $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$.

Método A pressão do sistema (a volume e temperatura constantes, admitindo-se o comportamento perfeito dos gases) é proporcional ao número de moléculas na fase gasosa. Logo, na reação mencionada, cada mol de N_2O_5 que se decompõe provoca a formação de $\frac{5}{2}$ moles de moléculas gasosas. Podemos, portanto, imaginar que a pressão final seja igual a $\frac{5}{2}$ da pressão inicial. Para confirmarmos esta previsão, exprimimos o avanço da reação em termos da fração, α, de moléculas de N_2O_5 que reagiram.

Resposta Seja p_0 a pressão inicial e n o número inicial de moles de N_2O_5. Quando houver a decomposição da fração α de moles de N_2O_5, os moles dos componentes na mistura reacional serão:

	N_2O_5	NO_2	O_2	Total
Moles presentes:	$n(1-\alpha)$	$2\alpha n$	$\frac{1}{2}\alpha n$	$n(1+\frac{3}{2}\alpha)$

Quando $\alpha = 0$, a pressão é p_0, e então, em qualquer instante, a pressão p será

$$p = (1 + \tfrac{3}{2}\alpha)p_0$$

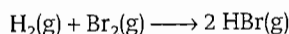
Quando a reação estiver completa, a pressão será igual a $\frac{5}{2}$ vezes a pressão inicial.

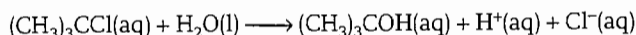
Exercício proposto 25.1
Repita o cálculo anterior para a reação $2\ NOBr(g) \rightarrow 2\ NO(g) + Br_2(g)$.

$[p = (1 + \frac{1}{2}\alpha)p_0]$

Uma técnica bastante usada no acompanhamento do avanço de uma reação é a espectrofotometria, a medição da absorção de radiação numa certa região do espectro. A técnica é especialmente apropriada quando uma substância na mistura reacional tem absorção característica muito forte numa região de fácil acesso do espectro eletromag-

nético. Por exemplo, pode-se acompanhar o progresso da reação

$$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\ HBr(g)$$

pela medida da absorção de luz visível pelo bromo. Se na reação houver modificação do número ou do tipo de íons presentes, é possível acompanhar a reação mediante determinações da respectiva condutividade (ou da respectiva condutância) elétrica. A transformação de moléculas neutras em produtos iônicos pode provocar notáveis modificações na condutividade, como, por exemplo, na reação

$$(CH_3)_3CCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow (CH_3)_3COH(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Se houver formação ou desaparecimento de íons hidrogênio, o avanço da reação pode ser acompanhado pela variação do pH da solução.

Outros métodos de determinar a composição são a espectroscopia de emissão, a espectrometria de massa, a cromatografia em fase gasosa, a ressonância magnética nuclear e a ressonância do spin do elétron (no caso de reações que envolvam radicais ou íons paramagnéticos de metais *d*).

(b) Aplicação das técnicas

Na **análise em tempo real**, a composição do sistema reacional é analisada durante o avanço da reação. Uma pequena amostra é retirada do sistema para análise ou a solução no sistema reacional é monitorada. No **método do escoamento**, os reagentes se misturam ao fluir em conjunto para uma câmara (Fig. 25.1). A reação continua quando as soluções completamente misturadas escoam pelo tubo de saída e a observação da composição da mistura em diversos pontos do tubo é equivalente à observação do sistema reacional em diferentes instantes de tempo depois da misturação. A desvantagem das técnicas comuns de escoamento é o grande volume de solução de reagentes que se tem que usar. Esta desvantagem é especialmente importante quando a reação é rápida, pois se tem que provocar um espalhamento muito

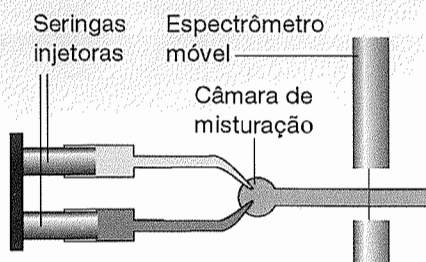



Fig. 25.1 Montagem do aparelho de escoamento para a investigação da cinética de reações. Os reagentes são injetados, a vazão constante, na câmara de misturação. A localização do espectrômetro corresponde a diferentes instantes da reação.

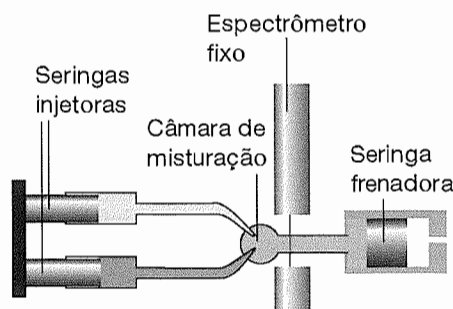



Fig. 25.2 Na técnica do escoamento interrompido, os reagentes entram rapidamente na câmara de misturação, pela ação das seringas injetoras, e se mede a variação das concentrações com o tempo.

grande do sistema ao longo do tubo de saída. A **técnica do escoamento interrompido** contorna esta desvantagem (Fig. 25.2). Nesta técnica, os reagentes são misturados muito rapidamente numa câmara pequena que é provida de uma seringa em vez de um tubo de saída. O fluxo cessa quando o êmbolo da seringa chega a um determinado ponto onde ele pára, e a reação continua a ocorrer na mistura das soluções. Fazem-se observações na amostra, normalmente usando técnicas espectroscópicas, como a absorção ultravioleta-visível, o dicroísmo circular e a emissão de fluorescência, em função do tempo. A técnica permite o estudo de reações que ocorrem em escalas de tempo do milissegundo até o segundo. A adequação da técnica do escoamento interrompido para a investigação de pequenas amostras faz com que ela seja apropriada para a investigação de muitas reações bioquímicas. Ela é bastante usada, por exemplo, na investigação da cinética da dobradura de proteínas e da cinética da ação enzimática (Boxe 25.1).

Reações muito rápidas podem ser estudadas por **fotólise de flash**. Neste caso, uma amostra é exposta a um rápido pulso luminoso que inicia a reação e depois se acompanha a modificação do sistema na câmara reacional. Muitos trabalhos são feitos atualmente utilizando-se lasers com larguras de pulso na faixa de femtossegundo até nanossegundo (Seção 17.5). Os dispositivos usados para a investigação com fotólise de flash são baseados no arranjo experimental para a espectroscopia resolvida no tempo (Seção 17.7e). Reações ocorrendo numa escala de tempo de picossegundo, ou de femtossegundo, podem ser investigadas usando-se absorção ou emissão eletrônica, absorção no infravermelho ou espalhamento Raman. Os espectros são registrados numa série de tempos seguindo a excitação do laser. O pulso do laser inicia a reação formando espécies reativas, como um estado eletrônico excitado de uma molécula, um radical ou um íon. Exemplos de reações envolvendo estados excitados serão discutidos no Cap. 26. Um exemplo da geração de radical é

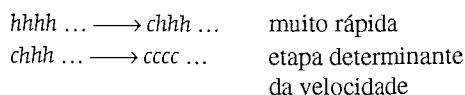
BOXE 25.1 Cinética da transição hélice-cadeia randômica em polipeptídios

Vimos no Boxe 20.1 que um modelo estatístico simples responde pelos aspectos termodinâmicos da transição de hélice-cadeia randômica em polipeptídios. O desdobramento de uma hélice começa em algum lugar no meio da cadeia, que é menos favorável que a hélice restante para a conversão para cadeia randômica, com uma etapa de nucleação, e continua de forma cooperativa, ficando o polímero cada vez mais suscetível a mudanças estruturais à medida que mais conversões ocorrem. Vamos investigar neste boxe a cinética da transição hélice-cadeia randômica, focalizando principalmente as estratégias experimentais e alguns resultados recentes.

O trabalho anterior sobre o dobramento e o desdobramento de polipeptídios pequenos e proteínas grandes utilizou principalmente as técnicas de mistura rápida e escoamento interrompido (Seção 25.1). Em uma experiência típica de escoamento interrompido, uma amostra da proteína, com uma concentração alta de um desnaturante químico, como uréia ou cloreto de guanidínio, é misturada com uma solução que contém uma concentração muito mais baixa do mesmo desnaturante. Ao entrar na câmara de mistura, o desnaturante é diluído e a proteína volta a dobrar. O desdobramento é observado através da mistura de uma amostra de proteína dobrada com uma solução que contém uma concentração alta de desnaturante. Estas experiências são ideais para classificar os eventos na escala de tempo de milissegundos, como a formação de contatos entre os segmentos helicoidais em proteínas grandes. Porém, os dados disponíveis também indicam que, em várias proteínas, uma parte significante do processo de dobramento ocorre em menos de 1 ms, um intervalo de tempo que é não acessível pela técnica do escoamento interrompido. Mais recentemente, saltos de temperatura e experiências de fotólise de flash permitiram que eventos mais rápidos fossem descobertos. Por exemplo, na temperatura ambiente, a formação de uma volta de uma hélice ou de segmentos de folha pode ser tão rápida quanto 1 μs e a formação de agrupamentos densamente empacotados com estrutura terciária significativa ocorre no intervalo entre 10 e 100 μs. Entre os eventos mais rápidos estão a formação e desnaturação de hélices e folhas a partir de peptídios completamente desdobrados ou dobrados, respectivamente. Neste boxe, examinamos como a técnica do salto de temperatura induzida por laser foi usada no estudo da transição de hélice-cadeia randômica.

A técnica do salto de temperatura induzida por laser tira proveito do fato de que proteínas desdobram, ou fundem, em temperaturas altas e cada proteína tem uma temperatura de fusão característica (Seção 22.5). Proteínas também perdem as suas estruturas originais em temperaturas muito baixas, um processo conhecido como desnaturação fria, e voltam a dobrar quando a temperatura aumenta mas se mantém significativamente abaixo da temperatura de fusão. Conseqüentemente, a experiência do salto de temperatura pode ser configurada para monitorar o dobramento ou o desdobramento de um polipeptídio, dependendo das temperaturas inicial e final da amostra. O desafio de usar fusão ou desnaturação fria como a base das medidas cinéticas reside em aumentar a temperatura da amostra muito rapidamente, de modo que processos de relaxação rápidos podem ser monitorados. Várias estratégias inteligentes foram empregadas. Em um exemplo, um laser pulsado excita moléculas de corante dissolvidas que decaem em grande parte através de conversão interna, ou transferência de calor para a solução. Outra variante faz uso da excitação direta dos harmônicos dos modos de estiramento O—H ou O—D na H_2O ou D_2O, respectivamente, com um laser infravermelho pulsado. A estratégia posterior conduz a saltos de temperatura em um volume irradiado pequeno de cerca de 20 K em menos de 100 ps. A relaxação da amostra pode ser acompanhada então por uma variedade de técnicas espectroscópicas, incluindo absorção, emissão ou espalhamento Raman. Por exemplo, o espectro de absorção infravermelho de um polipeptídio é sensível à conformação do polipeptídio, quando as vibrações de estiramento N—H no intervalo 1630–1670 cm^{-1} são muito diferentes na hélice e na cadeia randômica.

Muito do trabalho cinético na transição hélice-cadeia randômica foi feito em polipeptídios sintéticos pequenos ricos em alanina, um aminoácido que é conhecido por estabilizar a estrutura helicoidal. Resultados experimentais e cálculos mecânico-estatísticos sugerem que o mecanismo de desdobramento consiste em pelo menos duas etapas: uma etapa muito rápida, na qual aminoácidos em qualquer terminação de um segmento helicoidal sofrem transições para regiões de cadeia randômica, e uma etapa mais lenta, determinante da velocidade, que corresponde à fusão cooperativa do resto da cadeia e à perda de conteúdo helicoidal. Usando h e c para representar um resíduo de aminoácido que pertence a uma região helicoidal e de cadeia randômica, respectivamente, o mecanismo pode ser resumido da seguinte maneira:

$hhhh \ldots \longrightarrow chhh \ldots$	muito rápida
$chhh \ldots \longrightarrow cccc \ldots$	etapa determinante da velocidade

Acredita-se que a etapa determinante responde pelo tempo de relaxamento de 160 ns medido com um salto de temperatura induzido por laser entre 282,5 K e 300,6 K em um polipeptídio rico em alanina e que contém 21 aminoácidos.

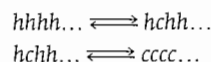
Acredita-se ainda que a limitação na velocidade da transição hélice-cadeia randômica neste peptídio surge a partir de uma barreira de energia de ativação de 1,7 KJ mol^{-1}, associada a eventos de nucleação da forma ... *hhhh* ... → ... *hhch* ... no meio da cadeia. Portanto, a nucleação não somente é desfarovável termodinamicamente, mas também cineticamente lenta. Modelos que usam os conceitos da termodinâmica estatística também sugerem que uma transição *hhhh* ... → *chhh* ... em qualquer terminação de um segmento helicoidal tem uma energia de ativação significativamente mais baixa devido à conversão do aminoácido não ser flanqueado pelas regiões *h*.

A constante de tempo para a transição hélice-cadeia randômica também foi medida em proteínas. Na apomioglobina (a mioglobina em que falta o co-fator heme), o desdobramento das hélices parece ter um tempo de relaxação de cerca de 50 ns, mais curto que em peptídios sintéticos. É difícil de interpretar estes resultados, pois ainda não sabemos como a seqüência de aminoácidos ou as interações entre as hélices em uma proteína dobrada afetam o tempo de relaxação da transição hélice-cadeia randômica.

Questões para discussão

1. Proponha um conjunto de experimentos em que a análise da forma das linhas das transições de RMN (Seção 18.8) seja usada para monitorar eventos rápidos no dobramento ou desdobramento de proteínas. Quais são as vantagens e as desvantagens deste método de RMN em comparação com os métodos que usam espectroscopia eletrônica ou vibracional?

2. Considere um mecanismo para a transição hélice-cadeia randômica na qual nucleação ocorre no meio da cadeia:

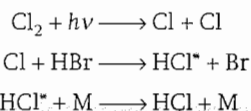
$$hhhh\ldots \rightleftharpoons hchh\ldots$$
$$hchh\ldots \rightleftharpoons cccc\ldots$$

Vimos anteriormente que este tipo de nucleação é relativamente lento, de modo que nenhuma etapa pode ser a etapa determinante. (a) Escreva as equações de velocidade para este mecanismo alternado. (b) Use a aproximação do estado permanente e mostre que, dado estas circunstâncias, o mecanismo é equivalente a *hhhh*... ⇄ *cccc*... (c) Use seu conhecimento de técnicas experimentais e seus resultados das partes (a) e (b) para validar ou refutar a seguinte afirmação: É muito difícil obter evidência experimental de intermediários no desdobramento de proteínas executando simples medições de velocidade e devemos recorrer a técnicas especiais resolvidas no tempo ou de isolamento para detectar diretamente os intermediários.

Bibliografia recomendada

R.H. Callender, R.B. Dyer, R. Gilmanshin, and W.H. Woodruff, Fast events in protein folding: the time evolution of primary processes. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **49**, 173 (1998).

U. Mayor, C.M. Johnson, V. Daggett, and A.R. Fersht, Protein folding and unfolding in microseconds to nanoseconds by experiment and simulation. *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **97**, 13518 (2000).

a dissociação do $Cl_2(g)$ induzida por luz formando átomos de Cl, que reagem com o HBr produzindo HCl e Br de acordo com a seguinte seqüência:

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow Cl + Cl$$
$$Cl + HBr \longrightarrow HCl^* + Br$$
$$HCl^* + M \longrightarrow HCl + M$$

Neste caso, HCl^* representa uma molécula de HCl termicamente excitada e M é um corpo (uma molécula não-reativa ou a parede do recipiente) que remove o excesso de energia estocada no HCl pela reação entre o Cl e o HBr.

Ao contrário da análise em tempo real, os **métodos de extinção** são baseados na suspensão, ou extinção, da reação depois de ela ter avançado durante certo tempo. Deste modo, a composição pode ser analisada com comodidade e os intermediários da reação podem ser isolados. Estes métodos são adequados somente quando as reações são suficientemente lentas para que seja pequeno o avanço durante o tempo necessário à extinção do processo reacional. Assim, reações com intervalos de tempo da ordem de centenas de milissegundos podem ser estudadas com facilidade. No **método do escoamento com extinção química**, os reagentes são misturados de forma parecida com o que ocorre no método do escoamento, mas a reação é extinta por outro reagente, como uma solução ácida ou básica, depois que a mistura se deslocou ao longo de um comprimento fixo do tubo de saída. Tempos de reação diferentes podem ser selecionados variando-se a velocidade de escoamento ao longo do tubo de saída. Uma vantagem do método do escoamento com extinção química em relação ao método do escoamento interrompido é que não necessitamos usar técnicas espectroscópicas para medir a concentração dos reagentes e dos produtos. Uma vez que a reação tenha sido extinta, a solução pode ser examinada por técnicas "lentas", como, por exemplo, a eletroforese de gel, a espectrometria de massa e a cromatografia. No **método da extinção por congelamento**, a reação é extinta pelo resfriamento súbito, em milissegundos, do sistema. A partir daí, as concentrações dos reagentes, dos intermediários e dos produtos são medidas espectroscopicamente.

25.2 AS VELOCIDADES DAS REAÇÕES

As velocidades das reações dependem da composição e da temperatura da mistura reacional. As próximas seções tratam destas dependências.

(a) A definição da velocidade de reação

Seja uma reação com a forma A + 2 B → 3 C + D, em que num certo instante a concentração de um participante J é [J]. A **velocidade de consumo** instantânea de um dos reagentes, num certo instante, é $-d[R]/dt$, em que R é A ou B. Esta velocidade é uma grandeza positiva (Fig. 25.3). A **velocidade de formação** de um dos produtos (C ou D, que simbolizaremos por P) é $d[P]/dt$ (observe a diferença de sinal). Esta velocidade também é uma grandeza positiva.

Vem da estequiometria da reação A + 2 B → 3 C + D, que

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[B]}{dt}$$

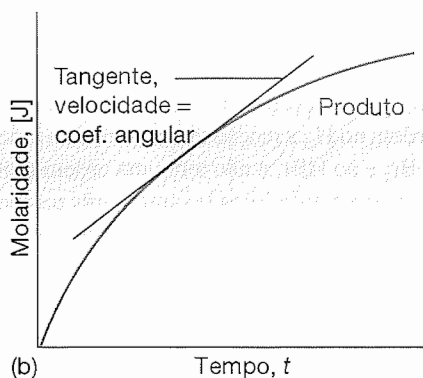
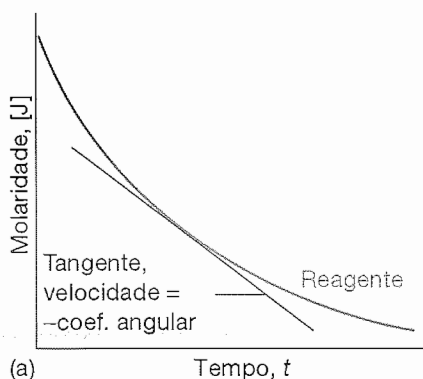



Fig. 25.3 (a) A definição da velocidade (instantânea) como o coeficiente angular da tangente traçada à curva da concentração em função do tempo. (b) No caso de coeficientes angulares negativos, troca-se o sinal ao se darem as velocidades, de modo que todas as velocidades de reação são positivas.

logo, há diversas velocidades associadas a uma só reação. A existência dessas diferentes velocidades para descrever o comportamento cinético de uma mesma reação é evitada pela definição da **velocidade de reação**, v, como a velocidade da variação do grau de avanço, ξ (grandeza introduzida na Seção 9.2b):

$$v = \frac{d\xi}{dt} \qquad [25.1a]$$

Como $\nu_J\xi = n_J - n_{J,0}$, a variação do grau de avanço da reação está relacionada com a variação do número de moles de cada substância J por $\nu_J d\xi = dn_J$, assim

$$v = \frac{1}{\nu_J}\frac{dn_J}{dt} \qquad (25.1b)$$

(Lembre que ν_J é negativo para os reagentes e positivo para os produtos.) Para uma reação homogênea, dividimos pelo volume (constante) do sistema e escrevemos

$$v = \frac{1}{\nu_J}\frac{d[J]}{dt} \qquad (25.1c)$$

Para uma reação heterogênea, dividimos pela área superficial das espécies e escrevemos

$$v = \frac{1}{\nu_J}\frac{d\sigma_J}{dt} \qquad (25.1d)$$

onde σ_J é a densidade superficial de J. Em cada caso há uma única velocidade para toda a reação (para a equação química como ela é escrita). Com as concentrações em moles por litro e o tempo em segundos, as velocidades de reação das reações homogêneas vêm em moles por litro por segundo (mol L^{-1} s^{-1}). Para as reações heterogêneas, as velocidades são expressas em moles por metro quadrado por segundo (mol m^{-2} s^{-1}) ou em unidades relacionadas.

Ilustração 25.1

Se a velocidade de formação do NO na reação $2\,NOBr(g) \rightarrow 2\,NO(g) + Br_2(g)$ for dada por 0,16 mmol L^{-1} s^{-1}, usamos $\nu_{NO} = +2$ para ter $v = 0{,}080$ mmol L^{-1} s^{-1}. Como $\nu_{NOBr} = -2$, vem que $d[NOBr]/dt = -0{,}16$ mmol L^{-1} s^{-1}. A velocidade de consumo do NOBr é, portanto, 0,16 mmol L^{-1} s^{-1}.

Exercício proposto 25.2

A velocidade de variação da molaridade dos radicais CH_3 na reação $2\,CH_3(g) \rightarrow CH_3CH_3(g)$ é dada por $d[CH_3]/dt = -1{,}2$ mol L^{-1} s^{-1}, em determinadas con-

Exercício proposto 25.2 *(continuação)* dições. Qual é (a) a velocidade da reação e (b) a velocidade de formação do CH_3CH_3?
[(a) 0,60 mol L^{-1} s^{-1}, (b) 0,60 mol L^{-1} s^{-1}]

(b) Leis de velocidade e constantes de velocidade

Muitas vezes verifica-se que a velocidade de uma reação é proporcional às concentrações dos reagentes elevadas a certas potências. Por exemplo, a velocidade da reação pode ser proporcional à molaridade do reagente A multiplicada pela molaridade do reagente B, e então:

$$v = k[A][B] \qquad (25.2)$$

com cada concentração elevada à primeira potência. O coeficiente k é a **constante de velocidade** da reação. A constante de velocidade não depende das concentrações, mas depende da temperatura. Uma equação determinada experimentalmente, do tipo anterior, é uma **lei de velocidade** de reação. Mais formalmente, uma lei de velocidade é uma equação que dá a velocidade de reação em função das concentrações de todas as espécies presentes na equação química global para a reação num certo instante:

$$v = f([A],[B], \ldots) \qquad [25.3a]$$

Para reações homogêneas em fase gasosa, é freqüentemente mais conveniente expressar a lei de velocidade em termos das pressões parciais, que estão relacionadas com as molaridades por $p_J = RT[J]$. Neste caso, temos

$$v = f(p_A, p_B, \ldots) \qquad [25.3b]$$

A lei de velocidade de uma reação é determinada experimentalmente e não pode, em geral, ser deduzida da equação química da reação. A reação entre o hidrogênio e o bromo, por exemplo, tem uma estequiometria muito simples, $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2\,HBr(g)$, mas a sua lei de velocidade é bastante complicada:

$$v = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]} \qquad (25.4)$$

Em certos casos, a lei de velocidade reflete a estequiometria da reação, mas trata-se de uma coincidência ou de um aspecto subjacente ao mecanismo da reação (veja adiante).

A aplicação prática da lei de velocidade é que, uma vez conhecida a lei de velocidade e o valor da constante de velocidade, podemos prever a velocidade da reação a partir da composição da mistura. Além disso, como veremos mais tarde, sabendo a lei de velocidade podemos prever a composição da mistura reacional em qualquer instante do tempo. Finalmente, com a lei de velocidade, dispomos de um guia para o mecanismo da reação, pois qualquer mecanismo proposto deve ser compatível com a lei de velocidade observada.

(c) Ordem de reação

Encontram-se muitas leis de velocidade com a forma

$$v = k[A]^a[B]^b \ldots \qquad (25.5)$$

A potência a que está elevada a concentração de uma espécie (produto ou reagente) na expressão da lei de velocidade é a **ordem** da reação em relação àquela espécie química. Por exemplo, uma reação que tenha a lei de velocidade dada pela Eq. 25.2 é de **primeira ordem** em A e de primeira ordem em B. A **ordem global** de uma reação que tenha uma lei de velocidade como a da Eq. 25.5 é a soma das ordens individuais, a + b + ···. A lei de velocidade na Eq. 25.2 é, portanto, de segunda ordem no global.

A ordem de uma reação não é necessariamente um número inteiro, e muitas reações em fase gasosa têm ordens fracionárias. Por exemplo, uma reação com a lei de velocidade

$$v = k[A]^{1/2}[B] \qquad (25.6)$$

é de ordem um meio em A, de primeira ordem em B e de ordem três meios global. Algumas reações têm **lei de velocidade de ordem zero**, e por isso a velocidade é independente da concentração dos reagentes (mesmo quando os reagentes estão presentes na mistura reacional). Assim, a decomposição catalítica da fosfina (PH_3) sobre tungstênio a quente, em pressões elevadas, tem a lei de velocidade

$$v = k \qquad (25.7)$$

A fosfina, PH_3, se decompõe a velocidade constante até desaparecer completamente. Somente as reações heterogêneas podem ter leis de velocidade de ordem zero global.

Quando a lei de velocidade não tem a forma da Eq. 25.5, a reação não tem uma ordem global e pode até não ter ordem definida em relação a cada participante. Assim, embora a Eq. 25.4 mostre que a reação entre o hidrogênio e o bromo é de primeira ordem no H_2, a reação tem uma ordem indefinida em relação ao Br_2 e ao HBr, e não tem uma ordem global.

As observações anteriores levantam três problemas. Primeiro, o da descoberta da lei de velocidade e o da determinação das constantes de velocidade a partir de medidas experimentais. Vamos abordar especialmente este problema neste capítulo. O segundo problema é o de descobrir mecanismos de reação que sejam compatíveis com a lei de velocidade. Vamos introduzir as técnicas de como isto é feito neste capítulo e vamos desenvolvê-las no Cap. 26. O terceiro problema consiste em explicar o valor das constantes de velocidade e a dependência de cada uma diante da temperatura. Veremos um pouco desta questão neste capítulo e deixamos o grosso da análise para o Cap. 27.

(d) A determinação da lei de velocidade

A determinação da lei de velocidade é simplificada pelo **método do isolamento**. Neste método, as concentrações de todos os reagentes, exceto a de um deles, estão em grande excesso. Por exemplo, se a concentração de B for muito grande (isto é, há grande excesso de B no sistema reacional), é uma boa aproximação considerar esta concentração como constante durante o avanço da reação. Então, se a lei de velocidade for $v = k[A][B]$, podemos dizer que [B] é praticamente constante e igual a $[B]_0$ e escrever

$$v = k'[A] \qquad k' = k[B]_0 \tag{25.8}$$

que tem a forma de lei de velocidade de primeira ordem. Como a verdadeira lei assumiu uma forma de primeira ordem, admitindo-se que a concentração de B seja constante, é uma **lei de velocidade de pseudoprimeira ordem**. Podemos então achar a dependência entre a velocidade e a concentração de cada reagente isolando cada um deles sucessivamente (fazendo as concentrações dos outros serem bastante grandes), chegando, no final, à lei de velocidade global.

No **método das velocidades iniciais**, que muitas vezes é acoplado ao método do isolamento, a velocidade é medida no início da reação para diferentes concentrações iniciais dos reagentes. Imaginemos, por exemplo, que a lei de velocidade de uma reação com o A isolado seja $v = k[A]^a$. Então, a velocidade inicial, v_0, é dada pelo valor inicial da concentração de A e podemos escrever $v_0 = k[A]_0^a$. Tomando o logaritmo dos dois membros, tem-se:

$$\log v_0 = \log k + a \log[A]_0 \tag{25.9}$$

Para uma série de concentrações iniciais, um gráfico do logaritmo das velocidades iniciais contra os logaritmos das concentrações iniciais de A é o gráfico de uma reta com o coeficiente angular a.

Exemplo 25.2
Método das velocidades iniciais

A recombinação dos átomos de iodo, em fase gasosa, na presença de argônio, foi investigada e a ordem da reação foi determinada pelo método das velocidades iniciais. As velocidades iniciais que se mediram para a reação $2\,I(g) + Ar(g) \rightarrow I_2(g) + Ar(g)$, foram as seguintes:

$[I]_0/10^{-5}$ mol L^{-1})		1,0	2,0	4,0	6,0
v_0/mol $L^{-1}s^{-1}$)	(a)	$8,70 \times 10^{-4}$	$3,48 \times 10^{-3}$	$1,39 \times 10^{-2}$	$3,13 \times 10^{-2}$
	(b)	$4,35 \times 10^{-3}$	$1,74 \times 10^{-2}$	$6,96 \times 10^{-2}$	$1,57 \times 10^{-1}$
	(c)	$8,69 \times 10^{-3}$	$3,47 \times 10^{-2}$	$1,38 \times 10^{-1}$	$3,13 \times 10^{-1}$

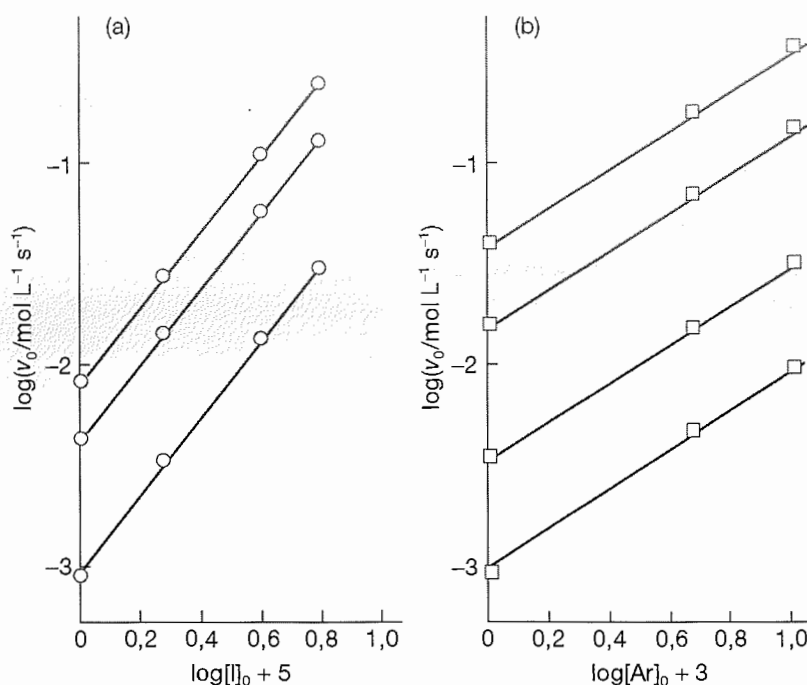



Fig. 25.4 Gráficos de log v_0 contra (a) $\log[I]_0$ para uma concentração $[Ar]_0$ dada e (b) $\log[Ar]_0$ para uma concentração $[I]_0$ dada.

Exemplo 25.2 *(continuação)*
As concentrações do Ar foram (a) 1,0 mmo l L^{-1}, (b) 5,0 mmol L^{-1} e (c) 10 mmol L^{-1}. Determine a ordem da reação em relação às concentrações de I e de Ar e a constante de velocidade.

Método Faz-se o gráfico do logaritmo da velocidade inicial, log v_0, contra log $[I]_0$, para uma dada concentração de Ar, e, separadamente, o gráfico do log v_0 contra log $[Ar]_0$ para uma determinada concentração de I. Os coeficientes angulares das duas retas dão a ordem da reação em relação ao I ou a Ar, dependendo da reta. A interseção das retas com o eixo vertical, log[X] = 0, dá log k.

Resposta Os dois gráficos aparecem na Fig. 25.4. Os coeficientes angulares são 2 e 1, respectivamente, portanto, a lei de velocidade (inicial) é

$$v_0 = k[I]_0^2[Ar]_0$$

Assim, a lei de velocidade diz que a reação é de segunda ordem em [I], de primeira ordem em [Ar] e de terceira ordem global. A interseção com o eixo vertical corresponde a $k = 9 \times 10^9$ mol^{-2} L^2 s^{-1}.

Comentário As unidades de k aparecem naturalmente no cálculo. Multiplicadas pelo produto das concentrações, dão, sempre, concentração por unidade de tempo (por exemplo, mol L^{-1} s^{-1}).

Exercício proposto 25.3
A velocidade inicial de uma reação depende da concentração de uma substância J conforme a seguinte tabela:

$[J]_0$/(mmol L^{-1})	5,0	8,2	17	30
v_0/(10^{-7} mol L^{-1} s^{-1})	3,6	9,6	41	130

Determine a ordem da reação em relação a J e calcule a constante de velocidade.
[2, 1,4 × 10^{-2} L mol^{-1} s^{-1}]

O método das velocidades iniciais pode não revelar a lei de velocidade, pois os produtos podem participar da equação da cinética. Por exemplo, os produtos participam da síntese do HBr, pois a Eq. 25.4 mostra que a lei de velocidade depende da concentração de HBr. Para se evitar esta dificuldade, a lei de velocidade deve ajustar-se aos dados experimentais sobre todo o intervalo do avanço da reação. O ajustamento, pelo menos nas reações simples, pode ser feito pelo cálculo da concentração, com base numa lei de velocidade proposta, dos reagentes ou produtos, em diversos instantes, e por comparação destes cálculos com os resultados experimentais. A lei de velocidade também deve ser testada verificando-se se a adição de produtos ao sistema reacional ou, para reações em fase gasosa, a alteração da razão entre a área superficial e o volume da câmara de reação afetam a velocidade.

25.3 LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADAS

As leis de velocidade que vimos exprimem-se na forma de equações diferenciais. Se forem integradas, teremos as concentrações em função do tempo. Mesmo as leis mais complicadas podem ser integradas numericamente. Em casos simples é possível obter sem dificuldade a integração analítica, o que tem bastante utilidade. Examinaremos alguns destes casos simples neste capítulo.

(a) Reações de primeira ordem

Como se mostra na *Justificativa* que vem a seguir, a lei de velocidade de primeira ordem, para o consumo de um reagente A,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \qquad (25.10a)$$

tem como solução

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt \qquad [A] = [A]_0 e^{-kt} \qquad (25.10b)$$

Estas duas equações são versões da **lei de velocidade integrada**, que vem a ser a forma integrada da lei de velocidade.

JUSTIFICATIVA 25.1
A Eq. 25.10a pode ser escrita na forma

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k\,dt$$

que pode ser diretamente integrada, pois k é constante independente de t. Inicialmente, em $t = 0$, a concentração de A é $[A]_0$, e em um instante t qualquer é [A]. Consideramos então estes valores como sendo os limites de integração,

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k\int_0^t dt$$

Como a integral de $1/x$ é $\ln x$, a obtenção da Eq. 25.10b é imediata.

TABELA 25.1* Dados cinéticos de reações de primeira ordem

Reação	Fase	θ/°C	k/s^{-1}	$t_{1/2}$
$2\,N_2O_5 \rightarrow 4\,NO_2 + O_2$	g	25	$3{,}38 \times 10^{-5}$	5,70 h
$2\,N_2O_5 \rightarrow 4\,NO_2 + O_2$	Br_2(1)	25	$4{,}27 \times 10^{-5}$	4,51 h
$C_2H_6 \rightarrow 2\,CH_2$	g	700	$5{,}36 \times 10^{-4}$	21,6 min

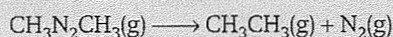
*Mais valores são dados na *Seção de Dados* no final deste volume.

A Eq. 25.10b mostra que se lançarmos num gráfico $\ln([A]/[A]_0)$ contra t, teremos, no caso de uma reação de primeira ordem, uma reta com o coeficiente angular $-k$. A Tabela 25.1 mostra algumas constantes de velocidade que foram determinadas desta maneira. A segunda expressão na Eq. 25.10b mostra que numa reação de primeira ordem a concentração do reagente diminui exponencialmente com o tempo, numa velocidade determinada pela constante k (Fig. 25.5).

O site deste livro na Internet tem conexões para bancos de dados de constantes de velocidade de reações químicas.

Exemplo 25.3
Análise de uma reação de primeira ordem

Acompanhou-se a variação da pressão parcial do azometano com o tempo, a 600 K, na sua respectiva decomposição. Os resultados obtidos figuram na tabela seguinte. Confirme que a decomposição

$$CH_3N_2CH_3(g) \longrightarrow CH_3CH_3(g) + N_2(g)$$

é de primeira ordem no azometano e determine a constante de velocidade da reação a 600 K.

t/s	0	1000	2000	3000	4000
$p/(10^{-2}$ Torr)	8,20	5,72	3,99	2,78	1,94

Método Como se viu no texto, para confirmar se a reação é ou não de primeira ordem, faz-se o gráfico do $\ln([A]/[A]_0)$ contra o tempo e interpola-se linearmente. Como a pressão parcial do gás é proporcional à sua concentração, o método é equivalente a plotar $\ln(p/p_0)$ contra t. Se uma linha reta é obtida, o coeficiente angular pode ser considerado como sendo $-k$.

Resposta Organizamos a seguinte tabela:

Exemplo 25.3 *(continuação)*

t/s	0	1000	2000	3000	4000
$\ln(p/p_0)$	0	−0,360	−0,720	−1,082	−1,441

A Fig. 25.6 mostra o gráfico de $\ln(p/p_0)$ contra t. Os pontos se alinham sobre uma reta e a reação é realmente de primeira ordem. O coeficiente angular é $-3{,}6 \times 10^{-4}$ s^{-1}. Portanto, $k = 3{,}6 \times 10^{-4}$ s^{-1}.

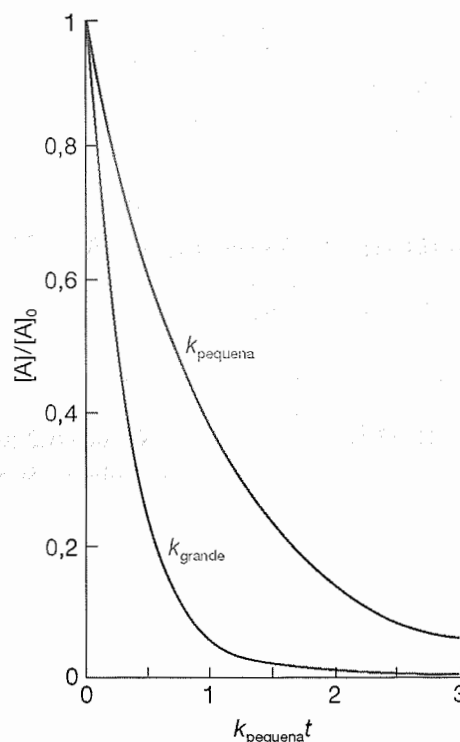



Fig. 25.5 O decaimento exponencial do reagente em uma reação de primeira ordem. Quanto maior for a constante de velocidade, mais rápido será o decaimento. Na figura, $k_{grande} = 3\,k_{pequena}$.

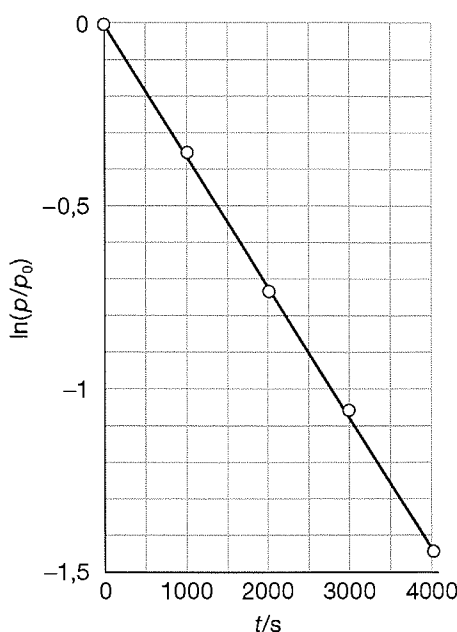



Fig. 25.6 Determinação gráfica da constante de velocidade de uma reação de primeira ordem. Uma reta é obtida quando ln [A] (ou, como na figura, ln p) é plotado contra t. O coeficiente angular é igual a k.

Exercício proposto 25.4
Numa certa experiência, foram obtidos os seguintes valores da concentração de N_2O_5, em bromo líquido, em função do tempo:

t/s	0	200	400	600	1000
$[N_2O_5]$/(mol L^{-1})	0,110	0,073	0,048	0,032	0,014

Confirme que a reação é de primeira ordem no N_2O_5 e determine a constante de velocidade.

$[k = 2{,}1 \times 10^{-3}\ s^{-1}]$

(b) Meias-vidas

Parâmetro conveniente de uma reação química de primeira ordem é a **meia-vida**, $t_{1/2}$, isto é, o intervalo de tempo necessário para a concentração de um reagente cair à metade do seu valor inicial. Este intervalo de tempo, no qual a concentração [A] cai de $[A]_0$ até 1/2 $[A]_0$, é dado, na reação de primeira ordem, pela Eq. 25.10b,

$$kt_{1/2} = -\ln\left(\frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0}\right) = -\ln\tfrac{1}{2} = \ln 2$$

Logo,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \qquad (25.11)$$

(ln 2 = 0,693). É importante ressaltar neste resultado a independência, numa reação de primeira ordem, entre a meia-vida e a concentração inicial. Assim, se a concentração de A, num estágio *qualquer* da reação, for $\frac{1}{2}$ [A], então a concentração de A será $\frac{1}{2}$ [A] depois do intervalo de tempo (ln 2)/k. Algumas meias-vidas são dadas na Tabela 25.1.

Outra indicação da velocidade de uma reação de primeira ordem é a **constante de tempo**, τ, o tempo necessário para a concentração de um reagente cair a 1/e do seu valor inicial. Da Eq. 25.10b segue-se que

$$k\tau = -\ln\left(\frac{[A]_0/e}{[A]_0}\right) = -\ln\frac{1}{e} = 1$$

Logo, a constante de tempo é o inverso da constante de velocidade:

$$\tau = \frac{1}{k} \qquad (25.12)$$

(c) Reações de segunda ordem

Mostramos na *Justificativa* seguinte que a forma integrada da lei de velocidade de segunda ordem

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \qquad (25.13a)$$

é

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \qquad [A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0} \qquad (25.13b)$$

JUSTIFICATIVA 25.2

A Eq. 25.13a, antes de ser integrada, é escrita na forma

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k\,dt$$

A concentração de A é [A] num instante t arbitrário e $[A]_0$ no instante $t = 0$. Portanto,

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k\int_0^t dt$$

Como a integral de $1/x^2$ é $-1/x$, obtemos a Eq. 25.13b substituindo os limites de integração.

A primeira expressão na Eq. 25.13b mostra que, para verificar se uma reação é de segunda ordem ou não, devemos fazer o gráfico de 1/[A] contra t e observar se os pontos podem ser interpolados linearmente. O coeficiente angular da reta é igual a k. A Tabela 25.2 dá as constantes de velocidade de algumas reações determinadas desta maneira. A

TABELA 25.2* Dados cinéticos de reações de segunda ordem

Reação	Fase	θ/°C	k/(L mol^{-1} s^{-1})
$2\,NOBr \rightarrow 2\,NO + Br_2$	g	10	0,80
$2\,I \rightarrow I_2$	g	23	7×10^9
$CH_3Cl + CH_3O^-$	$CH_3OH(l)$	20	$2{,}29 \times 10^{-6}$

Mais valores são dados na *Seção de Dados* no final deste volume.

segunda expressão na Eq. 25.13b mostra como calcular a concentração de A em qualquer instante posterior ao início da reação. A concentração de A tende a zero, porém com menos rapidez do que numa reação de primeira ordem com a mesma velocidade inicial (Fig. 25.7).

Pela Eq. 25.13b, fazendo-se $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ em $t = t_{1/2}$, encontra-se que a meia-vida do reagente A consumido numa reação de segunda ordem é

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \qquad (25.14)$$

Portanto, diferentemente do que acontece na reação de primeira ordem, a meia-vida numa reação de segunda ordem varia com a concentração inicial. Uma conseqüência prática desta dependência é que uma espécie que decai por uma reação de segunda ordem (como algumas substâncias nocivas ao ambiente) pode existir durante longos períodos em concentrações muito baixas, porque as respectivas meias-vidas aumentam à medida que as concentrações se tornam menores.

Fig. 25.7 Variação da concentração de um reagente com o tempo, numa reação de segunda ordem. As curvas mais claras correspondem ao decaimento numa reação de primeira ordem com a velocidade inicial igual à da reação de segunda ordem. Na figura, tem-se $k_{grande} = 3k_{pequena}$.

Outro tipo de reação de segunda ordem é o de uma reação que é de primeira ordem em cada um de dois reagentes A e B:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \qquad (25.15)$$

Esta equação só pode ser integrada se soubermos como a concentração de B está relacionada com a de A. Por exemplo, se a reação for $A + B \rightarrow P$, onde P simboliza os produtos, e se as concentrações iniciais forem $[A]_0$ e $[B]_0$, então mostra-se na *Justificativa 25.3* que no instante t as concentrações satisfazem a relação:

$$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) = ([B]_0 - [A]_0)kt \qquad (25.16)$$

Portanto, o gráfico da expressão à esquerda contra t deve ser uma reta a partir da qual k pode ser obtido. Observe que, se $[A]_0 = [B]_0$, então as soluções são as que já foram mencionadas na Eq. 25.13b (veja, porém, que não é a solução que se obtém fazendo, na Eq. 25.16, $[A]_0 = [B]_0$).

JUSTIFICATIVA 25.3

Pela estequiometria da reação, quando a concentração de A cai a $[A]_0 - x$, a concentração de B cai a $[B]_0 - x$ (pois cada mol de A que desaparece acarreta o desaparecimento de um mol de B). Vem então que

$$\frac{d[A]}{dt} = -k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

Então, como $d[A]/dt = -dx/dt$, a lei de velocidade fica

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

A condição inicial é que $x = 0$ quando $t = 0$, e a integração a fazer é

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k\int_0^t dt$$

A integral no segundo membro é simplesmente kt. A integral do lado esquerdo é feita usando-se o método das frações parciais e considerando-se que $[A] = [A]_0$ e $[B] = [B]_0$ quando $t = 0$. Temos então

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} =$$

$$= \frac{1}{[B]_0 - [A]_0}\left\{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - x}\right) - \ln\left(\frac{[B]_0}{[B]_0 - x}\right)\right\}$$

Para resolver uma integral da forma

$$\int \frac{1}{(a-x)(b-x)}dx,$$

onde a e b são constantes, usamos o método das frações parciais. Inicialmente escrevemos

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x}\right)$$

e integramos a expressão na direita. Segue-se que

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a}\left[\int \frac{dx}{a-x} - \int \frac{dx}{b-x}\right] =$$

$$= \frac{1}{b-a}\left(\ln\frac{1}{a-x} - \ln\frac{1}{b-x}\right) + \text{constante}$$

TABELA 25.3 Leis de velocidade integradas

Ordem	Reação	Lei de velocidade*	t½
0	A → P	$v = k$ $kt = x$ para $0 \le x \le [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	A → P	$v = k[A]$ $kt = \ln\frac{[A]_0}{[A]_0 - x}$	$\frac{\ln 2}{k}$
2	A → P	$v = k[A]^2$ $kt = \frac{x}{[A]_0([A]_0 - x)}$	$\frac{1}{k[A]_0}$
	A + B → P	$v = k[A][B]$ $kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0}\ln\frac{[A]_0([B]_0 - x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
	A + 2B → P	$v = k[A][B]$ $kt = \frac{1}{[B]_0 - 2[A]_0}\ln\frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
	A → P com autocatálise	$v = k[A][P]$ $kt = \frac{1}{[A]_0 + [P]_0}\ln\frac{[A]_0([P]_0 + x)}{([A]_0 - x)[P]_0}$	
3	A + 2B → P	$v = k[A][B]^2$ $kt = \frac{2x}{(2[A]_0 - [B]_0)([B]_0 - 2x)[B]_0} + \frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2}\ln\frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
$n \ge 2$	A → P	$v = k[A]^n$ $kt = \frac{1}{n-1}\left\{\frac{1}{([A]_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right\}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$

* $x = [P]$ e $v = dx/dt$.

Esta expressão pode ser simplificada e reordenada na Eq. 25.16, combinando os dois logaritmos e fazendo $[A] = [A]_0 - x$ e $[B] = [B]_0 - x$.

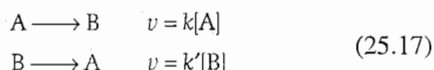
Cálculos semelhantes podem ser feitos para se encontrar as leis de velocidade integradas para outras ordens. Alguns resultados são apresentados na Tabela 25.3.

25.4 REAÇÕES NAS VIZINHANÇAS DO EQUILÍBRIO

Como todas as leis até agora analisadas não levam em conta a possibilidade da ocorrência de reação inversa, nenhuma delas descreve o processo cinético geral quando a reação está nas vizinhanças do equilíbrio. Nestas circunstâncias, os produtos podem ser tão abundantes que a reação inversa tem que ser levada em conta. Na prática, porém, a maioria das investigações da cinética se fazem com sistemas reacionais afastados do equilíbrio, e nestes sistemas as reações inversas não têm importância.

(a) Reações de primeira ordem nas vizinhanças do equilíbrio

Podemos investigar a variação da composição de um sistema reacional com o tempo, nas vizinhanças do equilíbrio químico, analisando uma reação em que A forma B, que tem igualmente as importantes reações direta e a inversa, ambas de primeira ordem (como é o caso de certas reações de isomerização). Seja então o seguinte esquema

$$\begin{array}{ll} A \longrightarrow B & v = k[A] \\ B \longrightarrow A & v = k'[B] \end{array} \qquad (25.17)$$

A concentração de A se reduz pela reação direta (com a velocidade $k[A]$), mas aumenta com a reação inversa (com a velocidade $k'[B]$). A velocidade líquida da variação da concentração de A é então

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B] \qquad (25.18)$$

Se a concentração inicial de A for $[A]_0$ e a de B for nula, teremos em qualquer instante $[A] + [B] = [A]_0$. Portanto,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'([A]_0 - [A]) = -(k + k')[A] + k'[A]_0 \qquad (25.19)$$

A solução desta equação diferencial de primeira ordem (como pode ser verificado fazendo-se a derivada) é

$$[A] = \frac{k' + ke^{-(k+k')t}}{k' + k}[A]_0 \qquad (25.20)$$

A Fig. 25.8 mostra a dependência em relação ao tempo prevista por esta equação.

Quando $t \rightarrow \infty$, as concentrações atingem os valores de equilíbrio, dados pela Eq. 25.20 como:

$$[A]_{eq} = \frac{k'[A]_0}{k + k'} \qquad [B]_{eq} = [A]_0 - [A]_\infty = \frac{k[A]_0}{k + k'} \qquad (25.21)$$

Conclui-se, então, que a constante de equilíbrio da reação é[1]

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k}{k'} \qquad (25.22)$$

A mesma conclusão pode ser alcançada, na realidade, mais facilmente, observando-se que no equilíbrio a velocidade da reação direta é igual à da reação inversa, portanto

$$k[A]_{eq} = k'[B]_{eq} \qquad (25.23)$$

Esta equação é equivalente à Eq. 25.22.

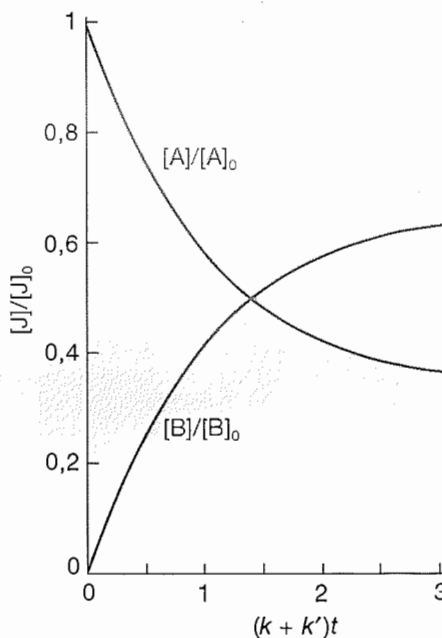



Fig. 25.8 O avanço das concentrações para os valores de equilíbrio conforme previsto pela Eq. 25.20 para uma reação $A \rightleftharpoons B$, que é de primeira ordem nos dois sentidos. Na figura, tem-se $k = 2k'$.

[1]Esta expressão é somente aproximada, pois as constantes de equilíbrio termodinâmicas são expressas em termos de atividades e não de concentrações.

A Eq. 25.22 é muito importante, pois ela relaciona uma grandeza termodinâmica, a constante de equilíbrio, a grandezas pertinentes à cinética da reação. A importância prática da Eq. 25.22 é que se uma das constantes de velocidade for medida, então será possível calcular a outra se a constante de equilíbrio for conhecida.

Para uma reação mais geral, a constante de equilíbrio se exprime em termos das constantes de velocidade de todas as etapas intermediárias do mecanismo da reação:

$$K = \frac{k_a}{k_a'} \times \frac{k_b}{k_b'} \times \cdots$$

onde os k são as constantes de velocidade das etapas e os k' as constantes de velocidade das etapas inversas.

(b) Métodos de relaxação

A **relaxação** é o processo de retorno de um sistema ao estado de equilíbrio, depois de ter sido perturbado. Na cinética química, ela caracteriza o processo de um sistema reacional que, depois de ser bruscamente deslocado do equilíbrio pela imposição de novas condições, está se ajustando à composição de equilíbrio compatível com as novas condições (Fig. 25.9). Vejamos a resposta das velocidades de reação a um **salto de temperatura**, uma brusca variação de temperatura. Na Seção 9.3a, vimos que a composição de equilíbrio do sistema reacional depende da temperatura (na hipótese de $\Delta_r H^\ominus$ não ser nula). Assim, a alteração de temperatura provoca uma perturbação no sistema. Uma maneira de provocar o salto de temperatura é descarregar um capacitor através do sistema, que se fez condutor pela adição de íons. Descargas de lasers e de microondas também podem ser usadas. Saltos de temperatura entre 5 e 10 K podem ser alcançados em aproximadamente 1 μs usando-se descargas elétricas. A energia alta de saída de lasers pulsados (Seção 17.5) é suficiente para gerar saltos de temperatura entre 10 e 30 K em nanossegundos, em sistemas aquosos. Alguns equilíbrios também são sensíveis à pressão, e **técnicas de saltos de pressão** também são usadas.

Fig. 25.9 Relaxação para a nova composição de equilíbrio quando um sistema reacional, em equilíbrio à temperatura T_1, é submetido a uma súbita mudança de temperatura, que faz com que a temperatura mude para T_2.

Quando se provoca uma súbita elevação de temperatura a um equilíbrio do tipo A $\rightleftharpoons$ B que é de primeira ordem nos dois sentidos, a composição relaxa exponencialmente para a nova composição conforme a seguinte expressão, que demonstramos na *Justificativa 25.4*:

$$x = x_0 e^{-t/\tau} \qquad \frac{1}{\tau} = k_a + k_b \tag{25.24}$$

em que x é o afastamento em relação ao equilíbrio na nova temperatura e x_0 é o afastamento imediatamente depois do salto de temperatura.

JUSTIFICATIVA 25.4

Na análise seguinte, não podemos esquecer que as constantes de velocidade dependem da temperatura. Na temperatura inicial, as constantes de velocidade são k_a' e k_b', e a velocidade líquida da variação de [A] é

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a'[A] + k_b'[B]$$

No equilíbrio, nestas condições, $d[A]/dt = 0$, e as concentrações são $[A]_{eq}'$ e $[B]_{eq}'$. Portanto,

$$k_a'[A]_{eq}' = k_b'[B]_{eq}'$$

Quando a temperatura sobe bruscamente, as constantes de velocidade passam a k_a e k_b, mas as concentrações de A e de B permanecem, durante certo intervalo de tempo, inalteradas. Como o sistema não está em equilíbrio, ele reajusta-se às novas concentrações de equilíbrio, que agora são dadas por

$$k_a[A]_{eq} = k_b[B]_{eq}$$

e a velocidade deste ajustamento depende das novas constantes de velocidade.

Representemos por x o afastamento da concentração [A] em relação ao valor no novo equilíbrio, e então $[A] = x + [A]_{eq}$ e também $[B] = [B]_{eq} - x$. A variação da concentração de A é dada, então, por

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a(x + [A]_{eq}) + k_b(-x + [B]_{eq}) = -(k_a + k_b)x$$

pois os dois termos que envolvem as concentrações de equilíbrio se cancelam. Ora, $d[A]/dt = dx/dt$, e a equação anterior é uma equação diferencial de primeira ordem cuja solução é a Eq. 25.24.

A Eq. 25.24 mostra que as concentrações de A e B relaxam para o novo equilíbrio a uma velocidade determinada pela soma das duas constantes de velocidade nas novas condições. Uma vez que a constante de equilíbrio nestas novas condições é $K \approx k_a/k_b$, o seu valor pode ser combinado a medidas do tempo de relaxação para se determinarem os valores de k_a e de k_b.

Exemplo 25.4
Análise de experiência de relaxação

A reação $H_2O(l) \rightarrow H^+(aq) + OH^-(aq)$ relaxa para o equilíbrio com uma constante de tempo de 37 μs, a 298 K, e no pH $\approx$ 7 e $pK_w = 14{,}01$. Sendo a reação direta de primeira ordem e a inversa de segunda ordem, calcule as constantes de velocidade de cada reação.

Método Precisamos ter a expressão do tempo de relaxação, τ (a constante de tempo de retorno para o equilíbrio), em termos de k_1 (a constante de velocidade da reação direta, de primeira ordem) e de k_2 (a constante de velocidade da reação inversa, de segunda ordem). Podemos proceder como anteriormente, mas precisamos fazer a hipótese de que o desvio em relação ao equilíbrio (x) é tão pequeno que os termos em x^2 podem ser desprezados. As duas constantes k_1 e k_2 estão relacionadas pela constante de equilíbrio, mas é preciso ter bastante atenção com as unidades, pois K_w é adimensional.

Resposta A velocidade na reação direta, na temperatura final, é $k_1[H_2O]$ e a da reação inversa é $k_2[H^+][OH^-]$. A velocidade líquida de formação da H_2O é

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -k_1[H_2O] + k_2[H^+][OH^-]$$

Escrevemos $[H_2O] = [H_2O]_{eq} + x$, $[H^+] = [H^+]_{eq} - x$ e $[OH^-] = [OH^-]_{eq} - x$, e então vem

$$\frac{dx}{dt} = -\{k_1 + k_2([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq})\}x - k_1[H_2O]_{eq} + k_2[H^+]_{eq}[OH^-]_{eq} + k_2x^2 \approx$$

$$\approx -\{k_1 + k_2([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq})\}x$$

Exemplo 25.4 *(continuação)*

onde desprezamos o termo em x^2 e aproveitamos a condição de equilíbrio para eliminar os termos independentes de x. Segue-se que

$$\frac{1}{\tau} = k_1 + k_2([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq})$$

A condição de equilíbrio é

$$k_1[H_2O]_{eq} = k_2[H^+]_{eq}[OH^-]_{eq}$$

Daí se conclui que

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[H^+]_{eq}[OH^-]_{eq}}{[H_2O]_{eq}} = \frac{K_w\,(\text{mol L}^{-1})^2}{[H_2O]_{eq}} = \frac{K_w}{55{,}6}\ \text{mol L}^{-1}$$

pois a molaridade da água pura é 55,6 mol L^{-1}. Se fizermos $K = K_w/55{,}6 = 1{,}8 \times 10^{-16}$, chegamos a

$$\frac{1}{\tau} = k_2\{(K\ \text{mol L}^{-1}) + [H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq}\} =$$

$$= k_2\{K + K_w^{1/2} + K_w^{1/2}\}\ \text{mol L}^{-1} =$$

$$= (2{,}0 \times 10^{-7}) \times k_2\ \text{mol L}^{-1}$$

Logo,

$$k_2 = \frac{1}{(3{,}7 \times 10^{-5}\ \text{s}) \times (2{,}0 \times 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1})} =$$

$$= 1{,}4 \times 10^{11}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

Vem então que

$$k_1 = k_2K\ \text{mol L}^{-1} = 2{,}4 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$$

Comentário Veja como trabalhamos com as unidades. As constantes K e K_w são adimensionais. A constante k_2 vem em L mol^{-1} s^{-1} e a constante k_1 em s^{-1}. A reação é mais rápida no gelo, onde $k_2 = 8{,}6 \times 10^{12}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Exercício proposto 25.5
Deduza a expressão do tempo de relaxação da concentração quando a reação $A + B \rightleftharpoons C + D$ é de segunda ordem nas duas direções.

[$1/\tau = k([A] + [B])_{eq} + k'([C] + [D])_{eq}$]

25.5 VELOCIDADES DE REAÇÃO E TEMPERATURA

As constantes de velocidade da maior parte das reações aumentam quando a temperatura aumenta. Muitas reações em solução têm constantes nos intervalos cobertos pela hidrólise do etanoato de metila (cuja constante de velocidade, a 35 °C, é 1,82 vez a constante a 25 °C) e pela hidrólise da sacarose (que tem o fator correspondente às mesmas temperaturas igual a 4,13).

(a) Os parâmetros de Arrhenius

Observa-se, experimentalmente, que em muitas reações o gráfico de ln k contra $1/T$ leva a uma reta. Este comportamento exprime-se, normalmente, de maneira matemática introduzindo-se dois parâmetros, um representando o coeficiente linear e o outro o coeficiente angular da reta, e escrevendo-se a **equação de Arrhenius**,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad (25.25)$$

O parâmetro A, que corresponde à interseção da reta com o eixo vertical em $1/T = 0$ (na temperatura infinita, Fig. 25.10), é denominado **fator pré-exponencial** ou **fator de freqüência**. O parâmetro E_a, que é obtido a partir do coeficiente angular da reta $(-E_a/R)$, é chamado **energia de ativação**. Os dois parâmetros são denominados **parâmetros de Arrhenius** (Tabela 25.4).

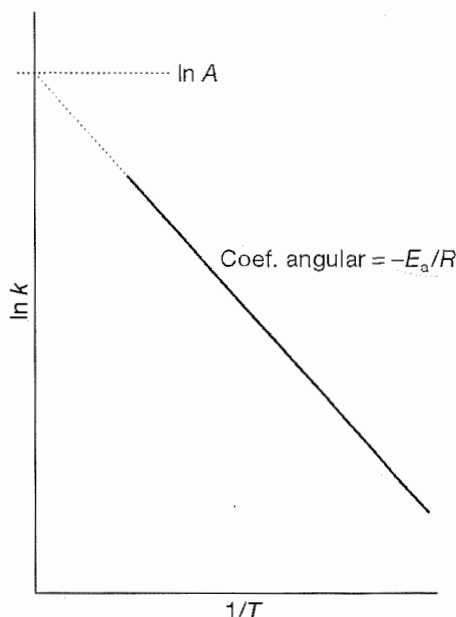



Fig. 25.10 O gráfico de ln k contra $1/T$ é uma reta quando a reação segue o comportamento descrito pela equação de Arrhenius (Eq. 25.25). O coeficiente angular é $-E_a/R$ e a interseção em $1/T = 0$ é ln A.

Exemplo 25.5
Determinação dos parâmetros de Arrhenius

A constante de velocidade da reação de segunda ordem da decomposição do acetaldeído (etanal, CH_3CHO) foi medida no intervalo de temperatura de 700 a 1000 K. Os resultados das medidas estão na tabela que vem a seguir. Determine E_a e A.

T/K	700	730	760	790	810	840	910	1000
$k/(\text{L mol}^{-1}\,\text{s}^{-1})$	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

Exemplo 25.5 *(continuação)*
Método De acordo com a Eq. 25.25, é possível analisar os dados pelo gráfico de $\ln(k/\text{L mol}^{-1}\,\text{s}^{-1})$ contra $1/(T/\text{K})$ e através de uma interpolação linear. O coeficiente angular da reta é $(-E_a/R)/\text{K}$ e a interseção em $1/T = 0$ é ln A.

Resposta Com os dados podemos montar a seguinte tabela:

TABELA 25.4* Parâmetros de Arrhenius

(1) Reações de primeira ordem	A/s^{-1}	$E_a/(\text{kJ mol}^{-1})$
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	$3,98 \times 10^{13}$	160
$2\,N_2O_5 \rightarrow 4\,NO_2 + O_2$	$4,94 \times 10^{13}$	103,4
(2) Reações de segunda ordem	$A/(\text{L mol}^{-1}\,\text{s}^{-1})$	$E_a/(\text{kJ mol}^{-1})$
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$8,0 \times 10^{10}$	42
$NaC_2H_5O + CH_3I$ em etanol	$2,42 \times 10^{11}$	81,6

*Mais valores são dados na *Seção de Dados* no final deste volume.

Exemplo 25.5 *(continuação)*

$(10^3\ K)/T$	1,43	1,37	1,32	1,27	1,23	1,19	1,10	1,00
$\ln(k/L\ mol^{-1}\ s^{-1})$	−4,51	−3,35	−2,25	−1,07	−0,24	0,77	3,00	4,98

Lançamos, então, num gráfico ln k contra $1/T$ (Fig. 25.11). A reta interpolada pelos mínimos quadrados tem o coeficiente angular de $-2{,}27 \times 10^4$ e o coeficiente linear de 27,7. Portanto,

$$E_a = (2{,}27 \times 10^4\ K) \times (8{,}3145\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}) = 189\ kJ\ mol^{-1}$$
$$A = e^{27,7}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1} = 1.1 \times 10^{12}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

Comentário Observe que A tem as mesmas unidades que a constante k. Os coeficientes angulares e as interseções com o eixo das ordenadas que se lêem nos gráficos são sempre adimensionais e é preciso bastante atenção ao se relacionarem os valores numéricos às grandezas físicas. É indispensável levar em conta as grandezas que foram plotadas no gráfico. Na prática, o valor de A é obtido a partir de valores intermediários da reta e não por uma extrapolação direta.

Fig. 25.11 Gráfico de Arrhenius com os dados do Exemplo 25.5.

Exercício proposto 25.6
Determinar A e E_a a partir dos seguintes dados:

T/K	300	350	400	450	500
$k/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$7{,}9 \times 10^6$	$3{,}0 \times 10^7$	$7{,}9 \times 10^7$	$1{,}7 \times 10^8$	$3{,}2 \times 10^8$

$[8 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}, 23\ kJ\ mol^{-1}]$

Em virtude de E_a determinar o coeficiente angular da reta de ln k contra $1/T$, quanto mais elevada a energia de ativação, mais forte será a dependência entre a constante de velocidade e a temperatura (isto é, mais inclinada será a reta do gráfico). *Uma energia de ativação alta significa uma forte dependência entre a constante de velocidade e a temperatura.* Se a energia de ativação for nula, a constante de velocidade não depende da temperatura. Em alguns casos a energia de ativação é negativa, o que mostra a diminuição da constante de velocidade com a elevação da temperatura. Veremos que este comportamento é um sinal de que a reação tem um mecanismo complicado.

Em algumas reações, a relação entre a constante de velocidade e a temperatura não é do tipo da de Arrhenius, pois o gráfico de ln k contra $1/T$ não é retilíneo. Entretanto, é possível ainda definir a energia de ativação como

$$E_a = RT^2 \left(\frac{d \ln k}{dT} \right) \qquad [25.26]$$

Esta equação se reduz à anterior (do coeficiente angular da reta) se a energia de ativação for independente da temperatura. É, no entanto, mais geral do que a Eq. 25.25, pois mostra como obter E_a a partir do coeficiente angular da tangente à curva do ln k contra $1/T$, em qualquer temperatura, mesmo quando o gráfico de Arrhenius não é uma reta. O comportamento diferente do de Arrhenius é, comumente, sinal de que um tunelamento quântico está desempenhando um papel importante no mecanismo da reação (Seção 25.7e).

(b) A interpretação dos parâmetros

Para este capítulo, vamos interpretar os parâmetros de Arrhenius como puramente empíricos, convenientes para discutir a variação da constante de velocidade com a temperatura. Começamos escrevendo a Eq. 25.25 na forma

$$k = Ae^{-E_a/RT} \qquad (25.27)$$

Para interpretar E_a é útil considerar como a energia potencial varia no decorrer de uma reação química que começa com a colisão entre as moléculas de A e de B (Fig. 25.12). Quando a reação avança, A e B entram em contato, se deformam, e começam a trocar ou perder átomos. A **coordenada de reação** é o conjunto de movimentos, como as variações nas distâncias interatômicas e as variações nos ângulos de ligação, que estão envolvidos diretamente na formação dos produtos a partir dos reagentes. A energia potencial alcança um máximo e o aglomerado de átomos que corresponde à região próxima do máximo é denominado **complexo ativado**. Depois do máximo, a energia potencial diminui à medida que os átomos se organizam no aglomerado, alcançando o valor característico dos produtos. O auge da reação ocorre no

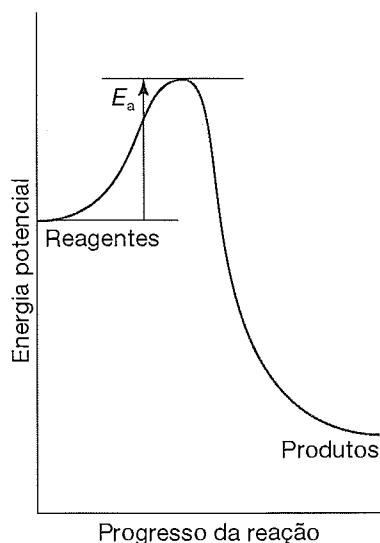



Fig. 25.12 Perfil da energia potencial para uma reação exotérmica. A altura da barreira entre os reagentes e os produtos é a energia de ativação da reação.

máximo da curva de energia potencial, que corresponde à energia de ativação E_a. Neste máximo, duas moléculas dos reagentes atingiram um ponto de aproximação e de deformação tão grande que uma pequenina deformação extra faz o sistema avançar na direção dos produtos. Esta configuração crítica dos átomos é denominada **estado de transição** da reação. Embora algumas moléculas no estado de transição possam retornar à condição de reagentes, muitas superam a configuração deste estado e então é inevitável a formação dos produtos depois do encontro.[2]

Concluímos também da discussão precedente que a *energia de ativação é a energia cinética mínima que os reagentes devem ter para que se formem os produtos*. Por exemplo, numa reação em fase gasosa, são numerosas as colisões em cada segundo. Porém, somente uma pequena fração destas colisões envolve energias suficientes para provocar a reação. A fração de colisões com a energia cinética maior do que a energia E_a é dada, pela distribuição de Boltzmann, por $e^{-E_a/RT}$. Então, o fator exponencial na Eq. 25.27 pode ser interpretado como a fração de colisões que têm energia cinética suficiente para levar à reação.

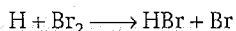
O fator pré-exponencial é uma medida da velocidade com que as colisões ocorrem, independentemente da respectiva energia. Assim, o produto entre A e o fator exponencial, $e^{-E_a/RT}$, dá a velocidade das colisões que são *bem-sucedidas*. Voltaremos a essas observações no Cap. 27 e veremos que têm analogias pertinentes às reações em fase líquida.

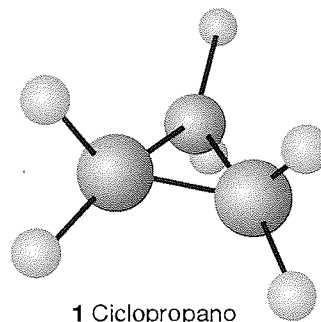
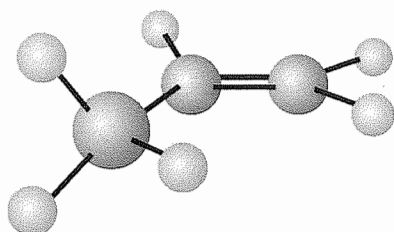
EXPLICAÇÃO DAS LEIS DE VELOCIDADE

Passamos agora para o segundo patamar da análise dos dados cinéticos, a explicação da cinética em função de um mecanismo de reação.

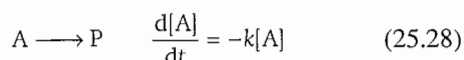
25.6 REAÇÕES ELEMENTARES

Muitas reações ocorrem numa seqüência de etapas denominadas **reações elementares**, cada qual envolvendo um pequeno número de moléculas ou de íons. Uma reação elementar típica é

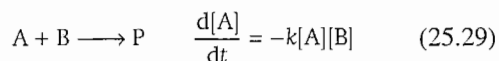
$$H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br$$

(Veja que não se identificam as fases das substâncias na equação química da reação elementar.) Esta equação mostra que um átomo de H ataca uma molécula de Br_2 e produz uma molécula de HBr e um átomo de Br. A **molecularidade** de uma reação elementar é o número de moléculas que reagem na reação. Numa **reação unimolecular**, uma única molécula se decompõe ou reorganiza seus átomos numa nova configuração, como na isomerização do ciclopropano (**1**) a propeno (**2**). Numa **reação bimolecular**, um par de moléculas colide e troca entre seus componentes energia, átomos ou grupos de átomos, ou sofre outro tipo de modificação. É importante ter presente a diferença entre molecularidade e ordem: a ordem de uma reação é uma grandeza empírica, obtida da lei de velocidade levantada experimentalmente; a molecularidade refere-se a uma reação elementar que é proposta como uma etapa individual que faz parte de um mecanismo.

1 Ciclopropano

[2]Os termos complexo ativado e estado de transição, ou estrutura de transição, são usados como sinônimos; entretanto, preservaremos uma certa distinção.

2 Propeno

A lei de velocidade de uma reação elementar unimolecular é de primeira ordem no reagente:

$$A \longrightarrow P \qquad \frac{d[A]}{dt} = -k[A] \qquad (25.28)$$

onde P simboliza os produtos (várias espécies químicas podem ser formadas). Uma reação unimolecular é de primeira ordem porque o número de moléculas de A que se decompõem, num intervalo de tempo curto, é proporcional ao número de moléculas que podem se decompor. (O número de reações quando forem 1.000 as moléculas presentes é igual a 10 vezes o número de reações na presença de apenas 100 moléculas.) Portanto, a velocidade de decomposição de A é proporcional à molaridade de A.

Uma reação elementar bimolecular tem uma lei de velocidade de segunda ordem:

$$A + B \longrightarrow P \qquad \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \qquad (25.29)$$

A reação bimolecular é de segunda ordem, pois a velocidade é proporcional à velocidade de encontros das espécies que reagem, e esta velocidade, por sua vez, é proporcional às respectivas concentrações. Assim, se desconfiamos que uma reação é um processo bimolecular numa única etapa, podemos escrever a respectiva lei de velocidade (e então proceder à sua verificação experimental). As reações elementares bimoleculares explicam, por exemplo, muitas reações homogêneas, como as de dimerização dos alquenos e dos dienos, e também reações como

$$CH_3I(alc) + CH_3CH_2O^-(alc) \longrightarrow CH_3OCH_2CH_3(alc) + I^-(alc)$$

(onde "alc" significa solução alcoólica). Acredita-se que o mecanismo desta reação tenha uma única etapa elementar

$$CH_3I + CH_3CH_2O^- \longrightarrow CH_3OCH_2CH_3 + I^-$$

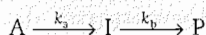
Este mecanismo é compatível com a lei de velocidade que se observa experimentalmente,

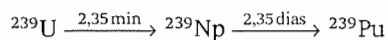
$$v = k[CH_3I][CH_3CH_2O^-] \qquad (25.30)$$

Veremos como uma seqüência de etapas elementares, reunidas num mecanismo, pode ser construída e levar à lei de velocidade da reação. Neste momento acentuamos que, *se a reação for um processo bimolecular elementar, a sua cinética será de segunda ordem, mas o inverso nem sempre é correto, pois a cinética da reação pode ser de segunda ordem mas a reação ser complicada.* O mecanismo só pode ser descoberto pela análise detalhada do sistema e pela investigação dos produtos secundários ou intermediários que se formam no decorrer da reação. Foi uma investigação deste tipo que mostrou que a reação $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\,HI(g)$ ocorre mediante um mecanismo complicado. O exemplo é clássico, pois durante muitos anos, graças a indícios significativos porém insuficientes, a reação foi considerada uma reação bimolecular simples em que os átomos permutavam de parceiros nas colisões ativas.

25.7 REAÇÕES ELEMENTARES CONSECUTIVAS

Algumas reações avançam através da formação de um intermediário (I), numa seqüência de reações unimoleculares consecutivas,

$$A \xrightarrow{k_a} I \xrightarrow{k_b} P$$

Um exemplo é o decaimento de uma família radioativa, como

$$^{239}U \xrightarrow{2{,}35\,\text{min}} {}^{239}Np \xrightarrow{2{,}35\,\text{dias}} {}^{239}Pu$$

(Os tempos são as meias-vidas das reações.) Podemos descobrir as características deste tipo de reação estabelecendo a lei da velocidade de variação da concentração de cada substância.

(a) A variação das concentrações com o tempo

A equação da decomposição unimolecular de A é

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A] \qquad (25.31)$$

e não há formação de A. O intermediário I é formado por A (à velocidade $k_a[A]$), mas decai a P (à velocidade $k_b[I]$). A velocidade de formação de I é então

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I] \qquad (25.32)$$

O produto P é formado pelo decaimento unimolecular de I:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \qquad (25.33)$$

Admitimos que se tenha, inicialmente, apenas A presente e que a sua concentração seja $[A]_0$.

A cinética da primeira reação, Eq. 25.31, é a de um decaimento comum de primeira ordem, e então podemos escrever

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t} \qquad (25.34)$$

Quando esta equação é substituída na Eq. 25.32, obtemos depois de um rearranjo

$$\frac{d[I]}{dt} + k_b[I] = k_a[A]_0 e^{-k_a t} \qquad (25.35)$$

A solução de uma equação diferencial de primeira ordem com a forma

$$\frac{dy}{dx} + yf(x) = g(x)$$

é dada por

$$e^{\int f(x)\,dx} y = \int e^{\int f(x)\,dx} g(x)\,dx + \text{constante}$$

A Eq. 25.35 é um caso especial desta forma padrão com $f(x)$ = constante.

Esta equação diferencial tem uma forma padrão e, depois de fazermos $[I]_0 = 0$, a solução da equação é

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a}(e^{-k_a t} - e^{-k_b t})[A]_0 \qquad (25.36)$$

Em qualquer instante $[A] + [I] + [P] = [A]_0$, e então

$$[P] = \left\{1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a}\right\}[A]_0 \qquad (25.37)$$

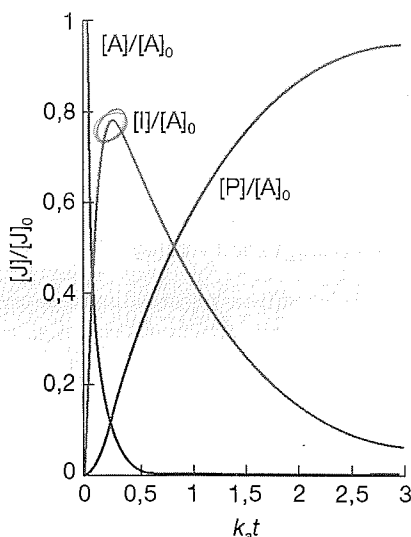



Fig. 25.13 Concentrações de A, I e P na reação consecutiva A → I → P. As curvas correspondem às Eqs. 25.34, 25.36 e 25.37, com $k_a = 10k_b$. Se o intermediário I for o produto desejado, é importante saber o instante da sua concentração máxima. Veja o Exemplo 25.6.

A concentração do intermediário I atinge um máximo e depois cai a zero (Fig. 25.13). A concentração do produto P cresce sempre e tende a $[A]_0$.

Exemplo 25.6
Análise de reações consecutivas

Seja um processo industrial em batelada, no qual uma substância A produz um composto valioso I que decai num produto C sem valor. Cada etapa da reação tem uma cinética de primeira ordem. Em que instante a concentração do composto I será máxima?

Método A dependência em relação ao tempo da concentração de I é dada pela Eq. 25.36. Podemos encontrar o instante em que [I] passa pelo máximo, $t_{máx}$, calculando d[I]/dt e igualando esta derivada a zero.

Resposta Vem da Eq. 25.36 que

$$\frac{d[I]}{dt} = -\frac{k_a[A]_0(k_a e^{-k_a t} - k_b e^{-k_b t})}{k_b - k_a}$$

Esta derivada é nula quando

$$k_a e^{-k_a t} = k_b e^{-k_b t}$$

Portanto,

$$t_{máx} = \frac{1}{k_a - k_b}\ln\frac{k_a}{k_b}$$

Comentário Para um dado valor de k_a, quando k_b aumenta, o instante em que [I] é máximo avança e o rendimento de I diminui.

Exercício proposto 25.7
Calcule a concentração máxima de I e justifique o comentário final do exemplo anterior.
$[[I]_{máx}/[A]_0 = (k_a/k_b)^c, c = k_b/(k_b - k_a)]$

(b) A etapa determinante da velocidade

Imaginemos que $k_b >> k_a$. Então, sempre que uma molécula de I se forma, a sua transformação em P é muito rápida. Como

$$e^{-k_b t} \ll e^{-k_a t} \qquad k_b - k_a \approx k_b$$

a Eq. 25.37 se reduz a

$$[P] \approx (1 - e^{-k_a t})[A]_0 \qquad (25.38)$$

o que mostra que a formação do produto final P depende somente da *menor* entre as duas constantes de velocidade. Isto é, a velocidade de formação de P depende da velocidade de formação de I e não da velocidade da trans-

formação de I em P. Por isso, a etapa A → I é a "etapa determinante da velocidade" da reação. A sua existência é visualizada pela situação de uma estrada de seis pistas que se afunila numa ponte de uma só pista: a velocidade do tráfego é governada pela velocidade de passagem através da ponte. Observações semelhantes aplicam-se a mecanismos de reação mais complicados e, em geral, a **etapa determinante da velocidade** é a etapa mais lenta em um mecanismo e controla a velocidade global da reação. Entretanto, a etapa determinante da velocidade não é apenas a etapa mais lenta: além de lenta, ela *tem* que ser decisiva para a formação dos produtos. Se uma reação mais rápida também leva aos produtos, então a etapa mais lenta é irrelevante, pois a reação lenta pode então ser evitada (Fig. 25.14).

A lei de velocidade de uma reação que tem uma etapa determinante da velocidade pode, freqüentemente, ser escrita quase que por inspeção. Se a primeira etapa do mecanismo é a etapa determinante da velocidade, então a velocidade da reação global é igual à velocidade da primeira etapa, pois todas as etapas subseqüentes são tão rápidas que, uma vez que o primeiro intermediário tenha sido formado, ocorre imediatamente a formação dos produtos. A Fig. 25.15 mostra o perfil de reação para um mecanismo deste tipo, em que a etapa mais lenta é aquela com a maior energia de ativação. Uma vez vencida a barreira inicial, os intermediários imediatamente se transformam nos produtos. Entretanto, uma etapa determinante da velocidade pode também surgir devido à concentração baixa de um reagente crucial e não necessita corresponder à etapa com a maior barreira de ativação.

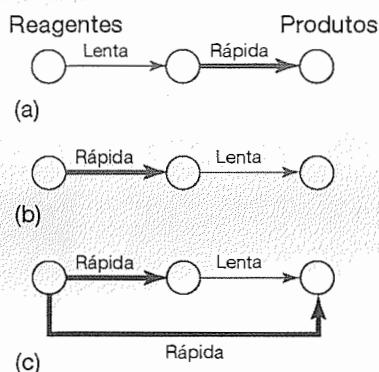



Fig. 25.14 Nestes diagramas de esquemas reacionais, as setas mais escuras representam as etapas rápidas e as setas claras representam as etapas lentas. (a) A primeira etapa é determinante da velocidade; (b) a segunda etapa é determinante da velocidade; (c) embora a etapa seja lenta, ela não é determinante da velocidade, pois há um caminho mais rápido, que a evita.

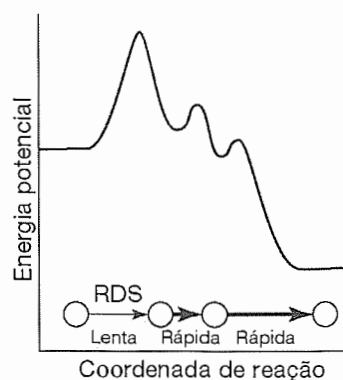



Fig. 25.15 Perfil de reação para um mecanismo em que a primeira etapa é a determinante da velocidade (sigla em inglês RDS).

(c) A aproximação do estado permanente

Um aspecto dos cálculos que fizemos talvez tenha sido percebido: a complexidade matemática aumenta bastante quando o mecanismo da reação tem mais do que um par de etapas. Um esquema reacional com muitas etapas é, quase sempre, insolúvel analiticamente e métodos alternativos de resolução são necessários. Um deles é a integração numérica das leis de velocidade (veja *Revisão 1*). Outro que continua sendo bastante adotado, pois leva a expressões convenientes e a resultados mais compreensíveis, é o de fazer uma aproximação.

A **aproximação do estado permanente** admite que, depois de um intervalo de tempo inicial, o **período de indução**, durante o qual as concentrações dos intermediários, I, aumentam a partir de zero, as velocidades de variação das concentrações de todos os intermediários são desprezivelmente pequenas durante a maior parte do tempo de avanço da reação (Fig. 25.16):

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \tag{25.39}$$

Esta aproximação simplifica sobremaneira a discussão dos esquemas das reações. Por exemplo, quando aplicamos a aproximação ao mecanismo das reações de primeira ordem consecutivas, fazemos $d[I]/dt = 0$ na Eq. 25.32, que se torna

$$k_a[A] - k_b[I] \approx 0$$

Então

$$[I] \approx (k_a/k_b)[A] \tag{25.40}$$

Fazendo a substituição deste valor de [I] na Eq. 25.33, a equação fica

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \approx k_a[A] \tag{25.41}$$

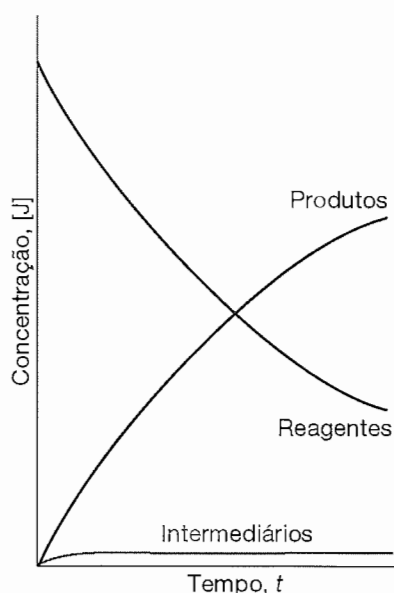



Fig. 25.16 A base da aproximação do estado permanente. Admite-se que a concentração do intermediário se mantenha pequena e quase constante durante a maior parte do avanço da reação.

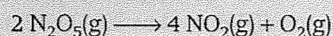
e vemos que P se forma numa reação de primeira ordem de decaimento de A, com a constante de velocidade k_a, que é a constante de velocidade da etapa mais lenta, determinante da velocidade. Podemos escrever a solução desta equação substituindo a expressão de [A], Eq. 25.34, e integrando:

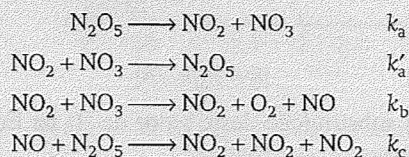
$$[P] = k_a[A]_0 \int_0^t e^{-k_a t}\,dt = (1 - e^{-k_a t})[A]_0 \qquad (25.42)$$

Este resultado (aproximado) coincide com o que já achamos anteriormente, Eq. 25.38, mas foi obtido de maneira muito mais simples.

Exemplo 25.7
A aproximação do estado permanente

Deduza a lei de velocidade da decomposição do N_2O_5,

$$2\,N_2O_5(g) \longrightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$$

admitindo o seguinte mecanismo:

$$N_2O_5 \longrightarrow NO_2 + NO_3 \qquad k_a$$
$$NO_2 + NO_3 \longrightarrow N_2O_5 \qquad k_a'$$
$$NO_2 + NO_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 + NO \qquad k_b$$
$$NO + N_2O_5 \longrightarrow NO_2 + NO_2 + NO_2 \qquad k_c$$

Método Inicialmente, identificam-se os intermediários (isto é, as espécies químicas que aparecem nas etapas da reação mas que não aparecem na reação global) e escrevem-se as equações das respectivas velocidades de formação. Depois, igualam-se a zero todas as velocidades líquidas de transformação das concentrações dos intermediários e resolve-se algebricamente o sistema de equações resultante.

Resposta Os intermediários são o NO e o NO_3. As respectivas velocidades de variação das concentrações são

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_b[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5] \approx 0$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_a[N_2O_5] - k_a'[NO_2][NO_3] - k_b[NO_2][NO_3] \approx 0$$

A variação líquida da concentração de N_2O_5 é

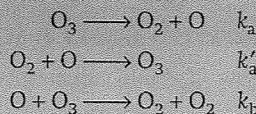
$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + k_a'[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5]$$

e a substituição das concentrações dos intermediários, dadas pelas equações anteriores, leva a

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -\frac{2k_a k_b[N_2O_5]}{k_a' + k_b}$$

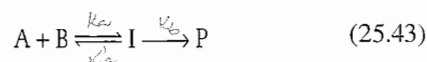
Comentário A equação da decomposição do N_2O_5 é problemática, pois a velocidade observada diminui mais rapidamente do que o previsto, especialmente em pressões baixas. Acredita-se que este decréscimo se deva a variações nas constantes de velocidade (especialmente em k_a').

Exercício proposto 25.8
Deduza a lei da cinética de decomposição do ozônio na reação $2\,O_3(g) \rightarrow 3\,O_2(g)$ com base no seguinte mecanismo (incompleto):

$$O_3 \longrightarrow O_2 + O \qquad k_a$$
$$O_2 + O \longrightarrow O_3 \qquad k_a'$$
$$O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2 \qquad k_b$$

$[d[O_3]/dt = -2k_a k_b[O_3]^2/(k_a'[O_2] + k_b[O_3])]$

(d) Pré-equilíbrios

Depois da seqüência relativamente simples de reações consecutivas, analisaremos um mecanismo um tanto mais complicado, no qual um intermediário I atinge o equilíbrio com os reagentes A e B:

$$A + B \rightleftharpoons I \longrightarrow P \qquad (25.43)$$

As constantes de velocidade são k_a e k_a' para as reações direta e inversa do equilíbrio e k_b para a etapa final. Neste mecanismo há um **pré-equilíbrio**, no qual o intermediário fica em equilíbrio com os reagentes. Um pré-equilíbrio surge quando as velocidades de formação e de decomposição do intermediário são muito maiores do que a velocidade de formação dos produtos. Esta condição é possível quando $k_a' >> k_b$, mas não quando $k_b >> k_a'$. Como admitimos que A, B e I estão em equilíbrio, podemos escrever,

$$K = \frac{[I]}{[A][B]} \qquad K = \frac{k_a}{k_a'} \tag{25.44}$$

Nestas equações está embutida a hipótese de a velocidade da reação de formação de P a partir de I ser muito baixa e não afetar a manutenção do pré-equilíbrio (veja o exemplo seguinte). Podemos então escrever para a velocidade de formação de P:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] = k_b K[A][B] \tag{25.45}$$

Esta lei de velocidade é de segunda ordem com uma constante de velocidade composta:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B] \qquad k = k_b K = \frac{k_a k_b}{k_a'} \tag{25.46}$$

Exemplo 25.8
Análise de um pré-equilíbrio

Repita o cálculo do pré-equilíbrio sem ignorar, porém, a lenta transformação de I nos produtos P.

Método Escrevemos as equações das variações das concentrações de todas as substâncias e depois invocamos a aproximação do estado permanente do intermediário I. Com as expressões resultantes chega-se à expressão da variação da concentração de P.

Resposta As velocidades de variação de P e de I são

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I]$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A][B] - k_a'[I] - k_b[I] \approx 0$$

A segunda equação leva à solução

$$[I] \approx \frac{k_a[A][B]}{k_a' + k_b}$$

Substituindo esta expressão na equação de formação de P, obtemos

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k[A][B] \qquad k = \frac{k_a k_b}{k_a' + k_b}$$

Exemplo 25.8 *(continuação)*
Comentário Esta expressão se reduz à Eq. 25.46 quando a constante de velocidade para a transformação de I nos produtos for muito menor do que a da transformação nos reagentes, isto é, quando $k_b << k_a'$.

Exercício proposto 25.9
Mostre que o mecanismo de pré-equilíbrio com $2\,A \rightleftharpoons I(K)$ seguida por $I + B \rightarrow P(k_b)$ leva a uma reação de terceira ordem global.

$[d[P]/dt = k_b K[A]^2[B]]$

(e) O efeito isotópico cinético

A postulação de um mecanismo plausível requer uma análise cuidadosa de muitas experiências que são feitas visando determinar o destino dos átomos durante a formação dos produtos. A observação do **efeito isotópico cinético**, uma diminuição na velocidade de uma reação química provocada pela substituição de um átomo em um reagente por um isótopo mais pesado, facilita a identificação das quebras de ligação na etapa determinante da velocidade. Um **efeito isotópico cinético primário** é observado quando a etapa determinante da velocidade requer a quebra de uma ligação que envolve o isótopo. Um **efeito isotópico cinético secundário** é a diminuição da velocidade da reação mesmo quan-

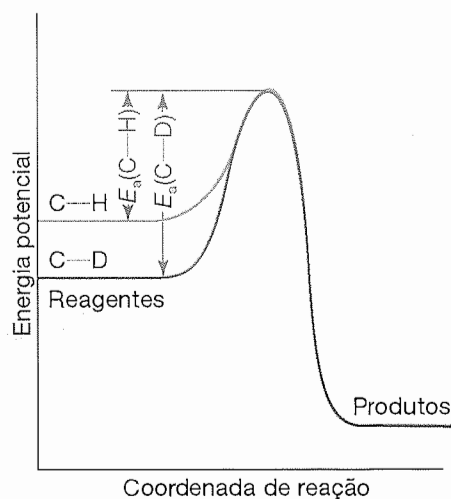



Fig. 25.17 Modificações do perfil de energia da reação quando há deuteração de uma ligação C—H que está se rompendo. Nesta figura, as ligações C—H e C—D são modeladas como osciladores harmônicos simples. A única modificação significativa é a da energia do ponto zero dos reagentes, que é menor para C—D do que para C—H. Devido a isto, a energia de ativação é maior para o rompimento de C—D do que para o rompimento de C—H.

do a ligação envolvendo o isótopo não é quebrada para formar produto. Nos dois casos, o efeito surge a partir do aumento da energia de ativação que acompanha a substituição de um átomo por um isótopo pesado devido às mudanças das energias do ponto zero de vibração (Seção 17.7d).

Neste capítulo consideramos a origem do efeito isotópico cinético primário em uma reação em que a etapa determinante da velocidade é o rompimento de uma ligação C—H. A coordenada de reação corresponde ao alongamento da ligação C—H e o perfil de energia potencial é mostrado na Fig. 25.17. Na deuteração, a modificação mais importante é o abaixamento da energia do ponto zero da ligação (pois o átomo de deutério é mais pesado). O perfil da reação, porém, não sofre redução, pois a vibração relevante do complexo ativado tem uma constante de força muito pequena, por isso a energia do ponto zero, associada à vibração ao longo da coordenada de reação, é muito pequena, quer o complexo ativado tenha o próton, quer tenha o dêuteron.

Vamos admitir que, numa boa aproximação, a mudança na energia de ativação surge somente devido à mudança na energia do ponto zero da vibração de estiramento, assim

$$E_a(\mathrm{C{-}D}) - E_a(\mathrm{C{-}H}) = N_A\{\tfrac{1}{2}hc\tilde{\nu}(\mathrm{C{-}H}) - \tfrac{1}{2}hc\tilde{\nu}(\mathrm{C{-}D})\} \tag{25.47}$$

onde $\tilde{\nu}$ é o número de onda da vibração pertinente. A partir da Seção 16.9, sabemos que $\tilde{\nu}(\mathrm{C{-}D}) = (\mu_{CH}/\mu_{CD})^{1/2}\,\tilde{\nu}(\mathrm{C{-}H})$, onde μ é a massa efetiva pertinente. Segue-se que

$$E_a(\mathrm{C{-}D}) - E_a(\mathrm{C{-}H}) = \tfrac{1}{2}N_A hc\tilde{\nu}(\mathrm{C{-}H})\left\{1 - \left(\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}}\right)^{1/2}\right\} \tag{25.48}$$

Se admitimos também que o fator pré-exponencial não muda na deuteração, então as constantes de velocidade para as duas espécies estarão na razão

$$\frac{k(\mathrm{C{-}D})}{k(\mathrm{C{-}H})} = e^{-\lambda} \qquad \text{com} \qquad \lambda = \frac{hc\tilde{\nu}(\mathrm{C{-}H})}{2kT}\left\{1 - \left(\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}}\right)^{1/2}\right\} \tag{25.49}$$

Veja que $\lambda > 0$, pois $\mu_{CD} > \mu_{CH}$ e $k(\mathrm{C{-}D})/k(\mathrm{C{-}H})$ diminui com a diminuição da temperatura.

Ilustração 25.2

A partir do espectro de infravermelho tem-se que o número de onda vibracional fundamental para o estiramento de uma ligação C—H é em torno de 3000 $\mathrm{cm^{-1}}$. A partir de $m_{CH}/m_{CD} = 0{,}538$ e da Eq. 25.49, segue-se que $k(\mathrm{C{-}D})/k(\mathrm{C{-}H}) = 0{,}145$, a 298 K. Podemos esperar que, à temperatura ambiente, a clivagem da ligação C—H deve ser cerca de sete vezes mais rápida

Ilustração 25.2 *(continuação)*

do que a clivagem da ligação C—D, ambas nas mesmas condições. Entretanto, valores experimentais de $k(\mathrm{C{-}D})/k(\mathrm{C{-}H})$ podem diferir significativamente dos valores previstos pela Eq. 25.49 devido à severidade das suposições no modelo.

Efeitos isotópicos cinéticos secundários surgem das diferenças nas energias do ponto zero entre os reagentes e o complexo ativado, tendo este uma estrutura notoriamente diferente. Quando uma variação na energia do ponto zero de uma única vibração que envolve o movimento de um grupo C—H é capaz de explicar a variação na energia de ativação devido à deuteração, podemos escrever:

$$E_a(\mathrm{C{-}D}) - E_a(\mathrm{C{-}H}) = N_A[\{\tfrac{1}{2}hc\tilde{\nu}^{\ddagger}(\mathrm{C{-}H}) - \tfrac{1}{2}hc\tilde{\nu}(\mathrm{C{-}H})\} - \{\tfrac{1}{2}hc\tilde{\nu}^{\ddagger}(\mathrm{C{-}D}) - \tfrac{1}{2}hc\tilde{\nu}(\mathrm{C{-}D})\}] \tag{25.50}$$

onde $\tilde{\nu}^{\ddagger}$ e $\tilde{\nu}$ são os números de onda vibracionais do complexo ativado e do reagente, respectivamente. Sendo $\tilde{\nu}^{\ddagger}(\mathrm{C{-}D}) = (\mu_{CH}/\mu_{CD})^{1/2}\tilde{\nu}^{\ddagger}(\mathrm{C{-}H})$ e $\tilde{\nu}(\mathrm{C{-}D}) = (\mu_{CH}/\mu_{CD})^{1/2}\tilde{\nu}(\mathrm{C{-}H})$ obtemos

$$E_a(\mathrm{C{-}D}) - E_a(\mathrm{C{-}H}) = \tfrac{1}{2}N_A hc\{\tilde{\nu}^{\ddagger}(\mathrm{C{-}H}) - \tilde{\nu}(\mathrm{C{-}H})\}\left\{1 - \left(\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}}\right)^{1/2}\right\} \tag{25.51}$$

e

$$\frac{k(\mathrm{C{-}D})}{k(\mathrm{C{-}H})} = e^{-\lambda} \qquad \text{com}$$

$$\lambda = \frac{hc\{\tilde{\nu}^{\ddagger}(\mathrm{C{-}H}) - \tilde{\nu}(\mathrm{C{-}H})\}}{2kT}\left\{1 - \left(\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}}\right)^{1/2}\right\} \tag{25.52}$$

Ilustração 25.3

Na dissociação heterolítica

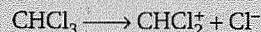
$$\mathrm{CHCl_3 \longrightarrow CHCl_2^+ + Cl^-}$$

o complexo ativado se assemelha ao produto $\mathrm{CHCl_2^+}$. A partir dos espectros de infravermelho, sabe-se que o número de onda vibracional fundamental para o modo de deformação angular que envolve o grupo C—H fica em torno de 800 $\mathrm{cm^{-1}}$ no $\mathrm{CHCl_3}$ e em torno de 1350 $\mathrm{cm^{-1}}$ no $\mathrm{CHCl_2^+}$. Admitindo que $\tilde{\nu}^{\ddagger}(\mathrm{C{-}H}) = 1350\ \mathrm{cm^{-1}}$, com base na semelhança estrutural entre o complexo ativado e o $\mathrm{CHCl_2^+}$, segue-se, de $\mu_{CH}/\mu_{CD} = 0{,}538$ e da Eq. 25.52, que $k(\mathrm{C{-}D})/k(\mathrm{C{-}H}) = 0{,}709$ a 298 K.

Ilustração 25.3 *(continuação)*
Podemos esperar que, à temperatura ambiente, a dissociação do $CHCl_3$ deva ser 40% mais rápida que a do $CDCl_3$. A comparação com os resultados da Ilustração 25.2 mostra que o efeito isotópico cinético secundário leva a valores mais altos de k(C—D)/k(C—H) que os obtidos pelo efeito isotópico cinético primário. Esta conclusão é validada por várias observações experimentais.

Em alguns casos, a substituição do deutério pelo hidrogênio resulta em valores de k(C—D)/k(C—H) que são muito baixos para serem explicados pelas Eqs. 25.49 ou 25.52, mesmo quando modelos mais completos são usados para prever as razões entre as constantes de velocidade. Tais efeitos cinéticos anormais são uma evidência para um caminho em que ocorre o tunelamento quântico de átomos de hidrogênio através da barreira de ativação (Fig. 25.18). Vimos na Seção 12.3 que a probabilidade de tunelamento através de uma barreira diminui quando aumenta a massa da partícula. Logo, o hidrogênio tunela mais eficientemente do que o deutério e, conseqüentemente, suas reações são mais rápidas. O tunelamento quântico pode ser o processo dominante em reações envolvendo transferência de átomos de hidrogênio ou de prótons quando a temperatura é tão baixa que muito poucas moléculas de reagente podem vencer a barreira de energia de ativação. Veremos no Cap. 29 que, como m_e é muito pequena, o tunelamento também é uma contribuição importante para as velocidades das reações de transferência de elétrons.

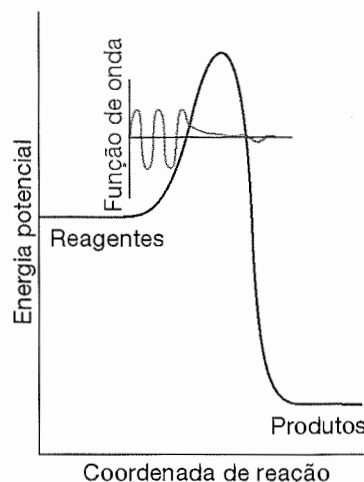
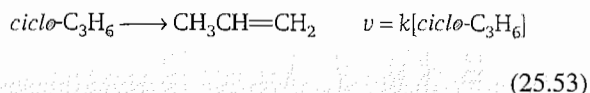



Fig. 25.18 Um próton pode tunelar através da barreira de energia de ativação que separa os reagentes dos produtos, de modo que a altura efetiva da barreira é reduzida e a velocidade da reação de transferência do próton aumenta. O efeito é representado pelo gráfico da função de onda do próton nas vizinhanças da barreira. O tunelamento do próton é importante somente em temperaturas baixas, quando a maioria dos reagentes estão presos à esquerda da barreira.

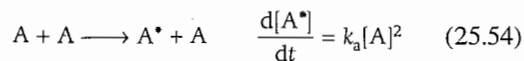
25.8 REAÇÕES UNIMOLECULARES

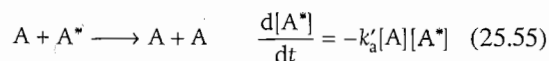
Muitas reações em fase gasosa seguem a cinética de primeira ordem, como por exemplo a da isomerização do ciclopropano que mencionamos anteriormente:

$$ciclo\text{-}C_3H_6 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 \qquad v = k[ciclo\text{-}C_3H_6] \qquad (25.53)$$

O problema na interpretação de uma cinética de primeira ordem é que presumivelmente uma molécula adquire energia suficiente para reagir através de colisões com outras moléculas. Entretanto, as colisões são simples eventos bimoleculares, de modo que surge a dúvida de como eles podem levar a uma reação de primeira ordem. As reações em fase gasosa de primeira ordem são comumente denominadas "reações unimoleculares", pois elas também envolvem uma etapa unimolecular elementar na qual a molécula de reagente se transforma na do produto. Este termo deve ser usado com cautela, pois o mecanismo global envolve etapas bimoleculares além das unimoleculares.

(a) O mecanismo de Lindemann-Hinshelwood

A primeira explicação bem-sucedida das reações unimoleculares foi a oferecida por Frederick Lindemann, em 1921, e aperfeiçoada por Cyril Hinshelwood. No **mecanismo de Lindemann-Hinshelwood** admite-se que a molécula do reagente A fica excitada na colisão com outra molécula de A (Fig. 25.19):

$$A + A \longrightarrow A^* + A \qquad \frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 \qquad (25.54)$$

A molécula excitada pode perder o excesso de energia numa colisão com outra molécula de A:

$$A + A^* \longrightarrow A + A \qquad \frac{d[A^*]}{dt} = -k'_a[A][A^*] \qquad (25.55)$$

Ou então a molécula excitada pode se cindir e formar os produtos P, isto é, pode sofrer um decaimento unimolecular:

$$A^* \longrightarrow P \qquad \frac{d[A^*]}{dt} = -k_b[A^*] \qquad (25.56)$$

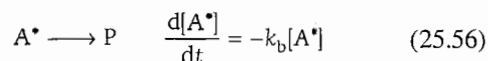
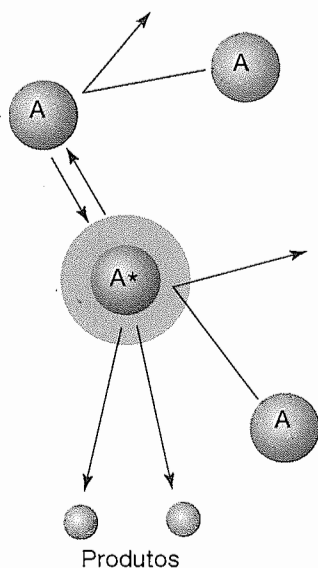



Fig. 25.19 Esquema do mecanismo de Lindemann-Hinshelwood de reações unimoleculares. A molécula A é excitada na colisão com outra molécula A, e uma vez excitada (A*) ou é desativada por uma segunda colisão com A ou decai, num processo unimolecular, para formar os produtos.

Se a etapa unimolecular for suficientemente lenta para ser a etapa determinante da velocidade, a reação global terá uma cinética de primeira ordem, como realmente se observa. É possível demonstrar analiticamente esta conclusão admitindo a aproximação do estado permanente para a velocidade de formação da molécula excitada A*:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 - k_a'[A][A^*] - k_b[A^*] \approx 0 \qquad (25.57)$$

A resolução desta equação dá

$$[A^*] = \frac{k_a[A]^2}{k_b + k_a'[A]} \qquad (25.58)$$

de modo que a lei de velocidade da formação de P é

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[A^*] = \frac{k_a k_b[A]^2}{k_b + k_a'[A]} \qquad (25.59)$$

Até aqui a reação não tem cinética de primeira ordem. Porém, se a velocidade da desativação de A* pelas colisões com A for muito maior do que a velocidade do decaimento unimolecular, isto é, se

$$k_a'[A^*][A] \gg k_b[A^*] \qquad \text{ou} \qquad k_a'[A] \gg k_b$$

podemos desprezar k_b no denominador da Eq. 25.39 e escrever

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k[A] \qquad k = k_a k_b / k_a' \qquad (25.60)$$

A Eq. 25.60 é uma lei de velocidade de primeira ordem, como pretendíamos demonstrar.

O mecanismo de Lindemann-Hinshelwood pode ser verificado, pois prevê que, à medida que a concentração (e portanto a pressão parcial) de A diminui, a reação passa a ter uma cinética global de segunda ordem. Assim, quando $k_a'[A] << k_b$, a lei de velocidade na Eq. 25.59 é

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_a[A]^2 \qquad (25.61)$$

A razão física da mudança de ordem é que em baixas pressões a etapa determinante da velocidade é a formação bimolecular de A*. Se escrevemos a lei completa de velocidade na Eq. 25.59 como

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A] \qquad k = \frac{k_a k_b[A]}{k_b + k_a'[A]} \qquad (25.62)$$

então a expressão da constante de velocidade efetiva, k, pode ser reordenada como

$$\frac{1}{k} = \frac{k_a'}{k_a k_b} + \frac{1}{k_a[A]} \qquad (25.63)$$

Assim, um teste da teoria é fazer o gráfico de $1/k$ contra $1/[A]$ e ver se aparece uma reta.

O mecanismo de Lindemann-Hinshelwood concorda no geral, mas não nos detalhes, com a modificação da ordem

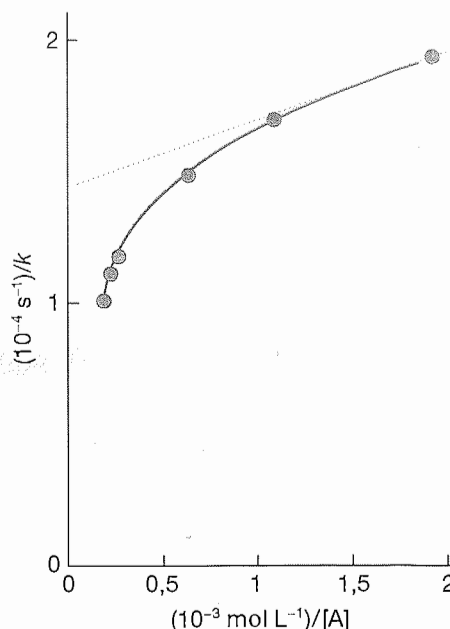



Fig. 25.20 Dependência entre a velocidade e a pressão na isomerização unimolecular do *trans*-CHD=CHD. É visível o afastamento em relação à linearidade, prevista pela Eq. 25.63, com base no mecanismo de Lindemann-Hinshelwood.

das reações unimoleculares. Na Fig. 25.20 aparece um gráfico representativo de $1/k$ contra $1/[A]$. O gráfico exibe uma curvatura acentuada na região dos k elevados ($1/k$ pequenos) e pressões altas ($1/[A]$ baixas), com valores da constante de velocidade mais altos do que seria de esperar por uma extrapolação razoável da reta que vem da região de pressões baixas (valores altos de $1/[A]$).

(b) A energia de ativação de uma reação composta

Uma reação composta terá o comportamento de Arrhenius, mesmo que cada etapa do seu mecanismo exiba este comportamento diante da temperatura? Para responder à pergunta, examinemos o limite do mecanismo de Lindemann-Hinshelwood nas pressões elevadas, dado pela Eq. 25.60. Se cada uma das constantes de velocidade depende da temperatura por uma equação do tipo da de Arrhenius, podemos usar a Eq. 25.27 para cada uma delas e então escrever

$$k = \frac{k_a k_b}{k'_a} = \frac{(A_a e^{-E_a(a)/RT})(A_b e^{-E_a(b)/RT})}{(A'_a e^{-E'_a(a)/RT})} = \frac{A_a A_b}{A'_a} e^{-\{E_a(a)+E_a(b)-E'_a(a)\}/RT} \qquad (25.64)$$

Ou seja, a constante de velocidade da reação composta, k, tem uma variação dada por uma equação de Arrhenius na qual a energia de ativação é

$$E_a = E_a(a) + E_a(b) - E'_a(a) \qquad (25.65)$$

Além disso, se $E_a(a) + E_a(b) > E'_a(a)$, a energia de ativação é positiva e a velocidade aumenta com a temperatura. É possível, porém, que se tenha $E_a(a) + E_a(b) < E'_a(a)$ (Fig. 25.21), e a energia de ativação será negativa e a velocidade *diminuirá* com a elevação de temperatura. Não há nada de notável neste comportamento. Tudo o que significa é a grande sensibilidade, à temperatura, da reação inversa (a da desativação de A*), o que faz a sua velocidade aumentar muito e a concentração de A* no estado permanente ser cada vez menor à medida que a temperatura se eleva. O mecanismo de Lindemann-Hinshelwood é um candidato pouco provável a este tipo de comportamento, pois a desativação de A* tem energia de ativação muito pequena. Há reações, porém, com mecanismos análogos ao de Lindemann-Hinshelwood, que têm energia de ativação negativa.

Quando se analisa a expressão geral da cinética da reação (Eq. 25.59), fica evidente que a dependência em relação à temperatura é difícil de prever, pois cada constante de velocidade na expressão de k aumenta com a temperatura. O resultado final destes aumentos depende do termo que predomina, se o do numerador, se o do denominador. O fato de que muitas reações exibem o comportamento da equação de Arrhenius, com energia de ativação positiva, sugere que possivelmente suas leis de velocidade estejam num processo "simples", traduzido pela Eq. 25.61, e não num outro mais complicado, como o da Eq. 25.59. Assim, a dependência em relação à temperatura é determinada pela energia de ativação da etapa determinante da velocidade.

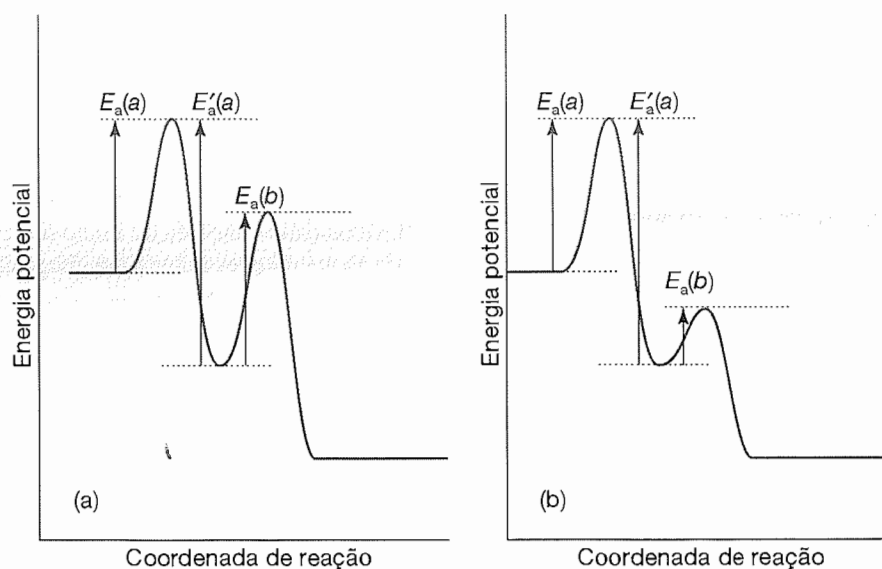



Fig. 25.21 Num sistema reacional com pré-equilíbrio existem três energias de ativação para serem levadas em conta. Duas delas são pertinentes às etapas reversíveis do pré-equilíbrio e a terceira é a da etapa final. As grandezas relativas destas energias de ativação fazem com que a energia de ativação global (a) seja positiva ou (b) seja negativa.

CONCEITOS IMPORTANTES

☐ cinética química, o estudo das velocidades de reação

☐ mecanismo de reação, a seqüência de etapas elementares envolvidas numa reação

Cinética química empírica

25.1 Técnicas experimentais

☐ análise em tempo real, um procedimento em que a composição de um sistema é analisado enquanto a reação avança

☐ método de escoamento, um procedimento em que a composição de um sistema é analisada quando os reagentes fluem para dentro de uma câmara de mistura

☐ técnica de escoamento interrompido, um procedimento em que os reagentes são misturados muito rapidamente em uma câmara pequena que é provida de uma seringa em vez de um tubo de saída

☐ fotólise de flash, um procedimento em que uma amostra é exposta a um rápido pulso luminoso, que inicia a reação

☐ métodos de extinção, são baseados na suspensão, ou extinção, da reação depois de ela ter avançado durante certo tempo

☐ método do escoamento com extinção química, uma técnica em que os reagentes são misturados de forma parecida com o que ocorre no método do escoamento, mas a reação é extinta por outro reagente

☐ método da extinção por congelamento, uma técnica em que a reação é extinta pelo resfriamento súbito do sistema

25.2 As velocidades das reações

☐ velocidade de consumo de um reagente R,

$$-\mathrm{d}[\mathrm{R}]/\mathrm{d}t$$

☐ velocidade de formação de um produto P,

$$\mathrm{d}[\mathrm{P}]/\mathrm{d}t$$

☐ velocidade de reação,

$$v = \mathrm{d}\xi/\mathrm{d}t$$

☐ velocidade de uma reação homogênea,

$$v = (1/\nu_\mathrm{J})\,\mathrm{d}[\mathrm{J}]/\mathrm{d}t$$

☐ velocidade de uma reação heterogênea,

$$v = (1/\nu_\mathrm{J})\,\mathrm{d}\sigma_\mathrm{J}/\mathrm{d}t$$

☐ constante de velocidade (velocidade específica), a constante k numa lei de velocidade

☐ lei de velocidade, a velocidade como uma função da concentração,

$$v = f([\mathrm{A}], [\mathrm{B}], \ldots)$$

☐ ordem de reação, a potência a que está elevada a concentração de uma espécie na expressão da lei de velocidade

☐ reação de primeira ordem, uma reação com uma lei de velocidade da forma

$$v = k[\mathrm{A}]$$

☐ reação de segunda ordem, uma reação com uma lei de velocidade da forma

$$v = k[\mathrm{A}]^2$$

☐ ordem global, a soma das ordens numa lei de velocidade da forma

$$v = k[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b \ldots$$

☐ reação de ordem zero, uma lei de velocidade da forma

$$v = k$$

☐ método de isolamento, um procedimento em que as concentrações de todos os reagentes, exceto a de um deles, estão em grande excesso

☐ reação de pseudoprimeira ordem, uma lei de velocidade da forma $v = k'[\mathrm{A}]$ com $k' = k[\mathrm{B}]_0$, mantendo B em grande excesso

☐ método das velocidades iniciais, um procedimento em que a velocidade é medida no início da reação para diferentes concentrações iniciais dos reagentes;

$$\log v_0 = \log k + a \log [\mathrm{A}]_0$$

25.3 Leis de velocidade integradas

☐ lei de velocidade integrada, a forma integrada da lei de velocidade

☐ lei de primeira ordem integrada,

$$\ln([\mathrm{A}]/[\mathrm{A}]_0) = -kt,\ [\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-kt}$$

☐ meia-vida, $t_{1/2} = (\ln 2)/k$ (reação de primeira ordem), $t_{1/2} = 1/(k[\mathrm{A}]_0)$ (reação de segunda ordem)

☐ constante de tempo, o tempo necessário para a concentração de um reagente cair até 1/e do seu valor inicial

☐ lei de segunda ordem integrada,

$$1/[A] - 1/[A]_0 = kt,\ [A] = [A]_0/(1 + kt[A]_0)$$

25.4 Reações nas vizinhanças do equilíbrio

☐ vizinhanças do equilíbrio,

$$[A] = \{(k' + ke^{-(k+k')t})/(k + k')\}[A]_0$$

☐ constante de equilíbrio,

$$K = k/k'$$

☐ relaxação, o retorno para o equilíbrio

☐ salto de temperatura, um procedimento em que um aumento súbito da temperatura é imposto e o sistema retorna ao equilíbrio

☐ salto de pressão, semelhante ao salto de temperatura, mas com uma mudança súbita na pressão

25.5 Velocidades de reação e temperatura

☐ equação de Arrhenius,

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

☐ fator pré-exponencial (fator de freqüência), o parâmetro A na equação de Arrhenius

☐ energia de ativação, o parâmetro E_a na equação de Arrhenius; a energia cinética mínima para que ocorra a reação durante uma colisão molecular

☐ parâmetros de Arrhenius, os parâmetros A e E_a

☐ energia de ativação generalizada,

$$E_a = RT^2(d \ln k/dT)$$

☐ coordenada de reação, o conjunto de movimentos que estão envolvidos diretamente na formação dos produtos

☐ complexo ativado, o aglomerado de átomos que corresponde à região próxima da energia potencial máxima ao longo da coordenada de reação

☐ estado de transição, uma configuração de átomos no complexo ativado que, se atingida, leva aos produtos

Explicação das leis de velocidade

25.6 Reações elementares

☐ reação elementar, uma etapa em um mecanismo de reação

☐ molecularidade, o número de moléculas que se juntam para reagir numa reação elementar

☐ reação unimolecular, uma reação elementar envolvendo uma única molécula de reagente

☐ reação bimolecular, uma reação elementar envolvendo o encontro de duas moléculas de reagente

25.7 Reações elementares consecutivas

☐ reações consecutivas de primeira ordem, uma seqüência de reações de primeira ordem; veja a Fig. 25.13

☐ etapa determinante da velocidade, a etapa em um mecanismo que controla a velocidade global da reação; comumente, mas não necessariamente, a etapa mais lenta

☐ aproximação do estado permanente, as velocidades das variações das concentrações de todos os intermediários de reação são desprezivelmente pequenas:

$$d[I]/dt \approx 0$$

☐ período de indução, o estágio inicial de uma reação durante a qual os intermediários de reação são formados

☐ pré-equilíbrio, um estado em que um intermediário está em equilíbrio com os reagentes e que surge quando as velocidades de formação do intermediário e do seu decaimento de volta para os reagentes são muito mais rápidas do que a velocidade de formação dos produtos

☐ efeito isotópico cinético, a diminuição na velocidade de uma reação química provocada pela substituição de um átomo em um reagente por um isótopo mais pesado

☐ efeito isotópico cinético primário, efeito isotópico cinético observado quando a etapa determinante da velocidade requer o rompimento de uma ligação que envolve o isótopo:

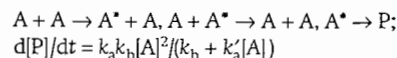
$$k(C{-}D)/k(C{-}H) = e^{-\lambda},$$
$$\lambda = \{hc\tilde{\nu}(C{-}H)/2kT\}\{1 - (\mu_{CH}/\mu_{CD})^{1/2}\}$$

☐ efeito isotópico cinético secundário, a diminuição da velocidade da reação mesmo quando a ligação envolvendo o isótopo não é rompida para formar produto:

$$k(C{-}D)/k(C{-}H) = e^{-\lambda},\ \lambda = \{hc[\tilde{\nu}^{\ddagger}(C{-}H) - \tilde{\nu}(C{-}H)]/2kT\}\{1 - (\mu_{CH}/\mu_{CD})^{1/2}\}$$

25.8 Reações unimoleculares

☐ mecanismo de Lindemann-Hinshelwood, uma teoria de reações "unimoleculares":

$$A + A \rightarrow A^* + A,\ A + A^* \rightarrow A + A,\ A^* \rightarrow P;$$
$$d[P]/dt = k_a k_b [A]^2/(k_b + k_a'[A])$$

☐ energias de ativação de reações compostas,

$$E_a = E_a(a) + E_a(b) - E_a'(a)$$

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Artigos de interesse geral

J. Andraos, How mathematics figures in chemistry: some examples. *J. Chem. Educ.* **76**, 258 (1999).

J. Andraos, A streamlined approach to solving simple and complex kinetic systems analytically. *J. Chem. Educ.* **76**, 1578 (1999).

M.N. Berberan-Santos and J.M.G. Martinho, Integration of kinetic rate equations by matrix methods. *J. Chem. Educ.* **67**, 375 (1990).

S. Bluestone and K.Y. Yan, A method to find the rate constants in chemical kinetics of a complex reaction. *J. Chem. Educ.* **72**, 884 (1995).

R.A.B. Bond, B.S. Martincigh, J.R. Mika, and R.H. Simoyi, The quasi-steady-state approximation: numerical validation. *J. Chem. Educ.* **75**, 1158 (1998).

R.W. Carr, Chemical kinetics. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **3**, 345. VCH, New York (1992).

P.L. Corio, Chemical kinetics in constant-pressure systems. *J. Chem. Educ.* **76**, 1452 (1999).

T. Cvitaš, A new look at reaction rates. *J. Chem. Educ.* **76**, 1574 (1999).

J.G. Eberhardt and E. Levin, A simplified integration technique for reaction rate laws of integral order in several substances. *J. Chem. Educ.* **72**, 193 (1995).

G.I. Gellene, Application of kinetic approximations to the $A + B \rightleftharpoons C$ reaction system. *J. Chem. Educ.* **72**, 196 (1995).

J.M. Goodman, How do approximations affect the solutions to kinetic equations? *J. Chem. Educ.* **76**, 275 (1999).

E. Levin and J.G. Eberhart, Simplified rate-law integration for reactions that are first-order in each of the two reactants. *J. Chem. Educ.* **66**, 705 (1989).

H. Maskill, The extent of reaction and chemical kinetics. *Educ. in Chem.* **21**, 122 (1984).

J.C. Reeve, Some provocative opinions on the terminology of chemical kinetics. *J. Chem. Educ.* **68**, 728 (1991).

S.R. Logan, The meaning and significance of 'the activation energy' of a chemical reaction. *Educ. in Chem.* **23**, 148 (1986).

Textos e fontes de dados e informações

C.H. Bamford, C.F. Tipper, and R.G. Compton (ed.), *Comprehensive chemical kinetics*, Vols. 1–38. Elsevier, Amsterdam (1969–2001).

K.A. Connors, *Chemical kinetics*. VCH, Weinheim (1990).

K.J. Laidler, *Chemical kinetics*. Harper and Row, New York (1987).

J.C. Lindon, G.E. Tranter, and J.L. Holmes (ed.), *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. Academic Press, San Diego (2000).

S.R. Logan, *Fundamentals of chemical kinetics*. Longman, Harlow (1996).

NDRL/NIST solution kinetics database, NIST standard reference database 40, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (1994). For the URL, see the web site for this book.

NIST chemical kinetics database, NIST standard reference database 17, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (1998). For the URL, see the web site for this book.

M.J. Pilling and P.W. Seakins, *Reaction kinetics*. Oxford University Press (1996).

J.I. Steinfeld, J.S. Francisco, and W.L. Hase, *Chemical kinetics and dynamics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs (1998).

EXERCÍCIOS

Questões teóricas

25.1 (a) Escreva um breve relatório sobre um artigo de pesquisa recente, em que no mínimo uma das técnicas seguintes foi usada no estudo da cinética de uma reação química: escoamento interrompido, fotólise de flash, método do escoamento com extinção química, método da extinção por congelamento, métodos do salto de temperatura ou salto de pressão. Seu relatório deve ser semelhante em conteúdo e tamanho a um dos *Boxes* que se encontram ao longo do livro.

25.1 (b) Descreva as principais características, incluindo as vantagens e desvantagens, dos seguintes métodos experimentais para a determinação da lei de velocidade de uma reação: método do isolamento, método das velocidades iniciais e método do ajuste das expressões da lei da velocidade integrada aos dados experimentais.

25.2 (a) Faça a distinção entre ordem de reação e molecularidade.

25.2 (b) Discuta a validade da seguinte sentença: a etapa determinante da velocidade é a etapa mais lenta em um mecanismo de reação.

25.3 (a) Faça a distinção entre uma aproximação de pré-equilíbrio e uma aproximação de estado permanente.

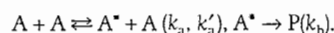
25.3 (b) Defina os termos na expressão $\ln k = \ln A - E_a/RT$, e a sua generalidade.

25.4 (a) Faça a distinção entre o efeito cinético isotópico primário e secundário. Discuta como o efeito cinético isotópico, em geral, proporciona indicações sobre o mecanismo de uma reação.

25.4 (b) Discuta as limitações da generalidade da expressão

$$k = k_a k_b[A]/(k_b + k'_a[A])$$

para a constante de velocidade efetiva de uma reação unimolecular $A \rightarrow P$, com o seguinte mecanismo:

$$A + A \rightleftharpoons A^* + A\ (k_a, k'_a),\ A^* \rightarrow P(k_b).$$

Sugira um procedimento experimental que possa validar ou descartar este mecanismo.

Exercícios numéricos

25.5 (a) A velocidade da reação A + 2B → 3C + D é 1,0 mol L^{-1} s^{-1}. Dê as velocidades de formação e de consumo dos participantes do sistema reacional.

22.16

25.5 (b) A velocidade da reação A + 3B → C + 2D é 1,0 mol L^{-1} s^{-1}. Dê as velocidades de formação e de consumo dos participantes do sistema reacional.

25.6 (a) A velocidade de formação de C na reação 2A + B → 2C + 3D é de 1,0 mol L^{-1} s^{-1}. Dê a velocidade da reação e as velocidades de formação ou de consumo de A, B e D.

22.2

25.6 (b) A velocidade de consumo de B na reação A + 3B → C + 2D é de 1,0 mol L^{-1} s^{-1}. Dê a velocidade de reação e as velocidades de formação ou de consumo de A, C e D.

25.7 (a) A lei de velocidade da reação do Exercício 25.5a é $v = k[A][B]$. Quais as unidades de k? Dê a lei de velocidade em termos das velocidades de formação ou de consumo de (a) A e (b) C.

22.3

25.7 (b) A lei de velocidade da reação do Exercício 25.5b é $v = k[A][B]^2$. Quais as unidades de k? Dê a lei de velocidade em termos das velocidades de formação ou de consumo de (a) A e (b) C.

25.8 (a) A cinética da reação mencionada no Exercício 25.6a tem a forma $d[C]/dt = k[A][B][C]$. Expresse a lei de velocidade em termos da velocidade da reação. Em cada caso, quais as unidades de k?

22.4

25.8 (b) A cinética da reação mencionada no Exercício 25.6b é da forma $d[C]/dt = k[A][B][C]^{-1}$. Expresse a lei de velocidade em termos da velocidade da reação. Quais as unidades de k, em cada caso?

25.9 (a) A 518 °C, a velocidade de decomposição de uma amostra de acetaldeído gasoso, inicialmente na pressão de 363 torr, é de 1,07 torr s^{-1}, quando 5,0% reagiram, e 0,76 torr s^{-1} quando 20% reagiram. Determine a ordem da reação.

22.5

25.9 (b) A 400 K, a velocidade de decomposição de um composto gasoso, inicialmente sob a pressão de 12,6 kPa, é de 9,71 Pa s^{-1} quando 10,0% reagiram, e 7,67 Pa s^{-1} quando 20,0% reagiram. Determine a ordem da reação.

25.10 (a) A 518 °C, a meia-vida da decomposição de uma amostra de acetaldeído (etanal) gasoso, inicialmente a 363 torr, é de 410 s. Quando a pressão era de 169 torr, a meia-vida foi de 880 s. Determine a ordem da reação.

22.6

25.10 (b) A 400 K, a meia-vida da decomposição de amostra de um composto gasoso, inicialmente a 55,5 kPa, foi de 340 s. Quando a pressão era de 28,9 kPa, a meia-vida foi de 178 s. Determine a ordem da reação.

25.11 (a) A constante de velocidade da decomposição de primeira ordem do N_2O_5 na reação $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$ é de $k = 3{,}38 \times 10^{-5}\ s^{-1}$, a 25 °C. Qual a meia-vida do N_2O_5? Qual a pressão (a) 10 s e (b) 10 min depois do início da reação, sendo de 500 torr a pressão inicial?

22.7

25.11 (b) A constante de velocidade de decomposição de primeira ordem de um composto A na reação 2 A → P é $k = 2{,}78 \times 10^{-7}\ s^{-1}$, a 25 °C. Qual a meia-vida de A? Qual a pressão (a) 10 h e (b) 50 h depois do início da reação, sendo de 32,1 kPa a pressão no instante inicial?

25.12 (a) Uma reação de segunda ordem do tipo A + B → P foi conduzida numa solução que inicialmente era 0,050 M em A e 0,080 M em B. Depois de 1,0 h, a concentração de A caiu para 0,020 mol L^{-1}. (a) Estime a constante de velocidade e (b) a meia-vida dos reagentes.

22.8

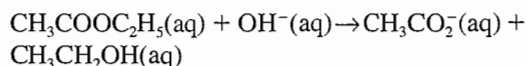
25.12 (b) Uma reação de segunda ordem do tipo A + 2 B → P foi conduzida numa solução que inicialmente era 0,075 M em A e 0,030 M em B. Depois de 1,0 h, a concentração de A caiu para 0,045 mol L^{-1}. (a) Calcule a constante de velocidade da reação. (b) Quais as meias-vidas de cada reagente?

25.13 (a) Se a lei de velocidade for expressa (a) em concentrações dadas em moles por litro ou (b) em pressões dadas em quilopascais, quais as unidades da constante de velocidade se a reação for de segunda ordem? E se for de terceira ordem?

22.9

25.13 (b) Se a lei de velocidade for expressa (a) em concentrações dadas em moléculas por metro cúbico ou (b) em pressões dadas em newtons por metro quadrado, quais as unidades da constante de velocidade se a reação for de segunda ordem? E se for de terceira ordem?

25.14 (a) A constante de velocidade da reação de segunda ordem

$$CH_3COOC_2H_5(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3CO_2^-(aq) + CH_3CH_2OH(aq)$$

é 0,11 L mol^{-1} s^{-1}. No instante inicial, o acetato de etila foi adicionado ao hidróxido de sódio de modo a se terem as concentrações iniciais [NaOH] = 0,050 mol L^{-1} e $[CH_3COOC_2H_5]$ = 0,100 mol L^{-1}. Qual a concentração do éster (a) 10 s e (b) 10 min depois do início da reação?

25.14 (b) A constante de velocidade da reação de segunda ordem A + 2 B → C + D é de 0,21 L mol^{-1} s^{-1}. Qual a concentração de C (a) 10 s e (b) 10 min depois de os reagentes se misturarem? As concentrações iniciais eram [A] = 0,025 mol L^{-1} e [B] = 0,150 mol L^{-1}.

25.15 (a) A reação 2 A → P é de segunda ordem, com k = 3,50 × 10^{-4} L mol^{-1} s^{-1}. Calcule o tempo necessário para a concentração de A passar de 0,260 mol L^{-1} para 0,011 mol L^{-1}.

25.15 (b) A reação 2 A → P é de terceira ordem, com k = 3,50 × 10^{-4} L^2 mol^{-2} s^{-1}. Calcule o tempo necessário para a concentração de A passar de 0,077 mol L^{-1} para 0,021 mol L^{-1}.

25.16 (a) A constante de velocidade da decomposição de certa substância é de 2,80 × 10^{-3} L mol^{-1} s^{-1} a 30 °C, e 1,38 × 10^{-2} L mol^{-1} s^{-1} a 50 °C. Estime os parâmetros de Arrhenius da reação.

25.16 (b) A constante de velocidade da decomposição de certo composto é de 1,70 × 10^{-2} L mol^{-1} s^{-1} a 24 °C, e 2,01 × 10^{-2} L mol^{-1} s^{-1} a 37 °C. Estime os parâmetros de Arrhenius da reação.

25.17 (a) A bromação do nitrometano-d_3 em água, à temperatura ambiente (298 K) e catalisada por uma base, ocorre 4,3 vezes mais lentamente que a bromação do composto não-deuterado. Explique essa diferença. Utilize k_f(C—H) = 450 N m^{-1}.

25.17 (b) Determine a ordem de grandeza do efeito isotópico nas velocidades relativas do deslocamento de (a) ^{1}H e ^{3}H, e (b) ^{16}O e ^{18}O. A elevação da temperatura aumenta a diferença? Utilize os valores k_f(C—H) = 450 N m^{-1} e k_f(C—O) = 1750 N m^{-1}.

25.18 (a) Mostre que numa reação de ordem n em A se tem $t_{1/2} \propto 1/[A]^{n-1}$.

25.18 (b) Numa reação de ordem n, deduza a expressão do intervalo de tempo necessário para a concentração de um reagente cair a um terço do seu valor inicial.

25.19 (a) Numa reação em fase gasosa, que obedece ao modelo de Lindemann-Hinshelwood, a constante de velocidade efetiva é de 2,50 × 10^{-4} s^{-1} quando a pressão é de 1,30 kPa e 2,10 × 10^{-5} s^{-1} quando a pressão é de 12 Pa. Estime a constante de velocidade da etapa de ativação do mecanismo da reação.

25.19 (b) Numa reação em fase gasosa, que obedece ao modelo de Lindemann-Hinshelwood, a constante de velocidade efetiva é de 1,7 × 10^{-3} s^{-1} quando a pressão é de 1,09 kPa e vale 2,2 × 10^{-4} s^{-1} sob pressão de 25 Pa. Calcule a constante de velocidade da etapa de ativação no mecanismo da reação.

25.20 (a) O pK_a do NH_4^+ é 9,25, a 25 °C. A constante de velocidade da reação de formação do NH_3(aq) a partir do NH_4^+ e da OH^-, a 25 °C, é 4,0 × 10^{10} L mol^{-1} s^{-1}. Calcule a constante de velocidade da reação de transferência do próton para o NH_3. Que tempo de relaxação se observaria se um pulso de temperatura fosse aplicado a uma solução de NH_3(aq) 0,15 M, a 25 °C?

25.20 (b) Um sistema reacional, no qual se passa a reação A ⇌ B + C a 25 °C, é submetido a um salto de temperatura. O tempo de relaxação que se mede é de 3,0 μs. A constante de equilíbrio da reação é 2,0 × 10^{-16}, a 25 °C, e as concentrações de B e de C, no equilíbrio, a 25 °C, são ambas iguais a 2,0 × 10^{-4} mol L^{-1}. Calcule a constante de velocidade da reação de primeira ordem direta e a da reação de segunda ordem inversa.

PROBLEMAS†

Problemas numéricos

25.1 Os dados da tabela seguinte aplicam-se à formação da uréia a partir do cianato de amônio, $NH_4CNO \rightarrow NH_2CONH_2$. No estado inicial, 22,9 g de cianato de amônio estão dissolvidos em água suficiente para completar 1,00 L de solução. Determine a ordem da reação, a constante de velocidade e a massa de cianato de amônio remanescente depois de 300 min de reação.

t/min	0	20,0	50,0	65,0	150
m(uréia)/g	0	7,0	12,1	13,8	17,7

25.2 Os dados da tabela seguinte aplicam-se à reação, $(CH_3)_3CBr + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + HBr$. Determine a ordem da reação e a molaridade do $(CH_3)_3CBr$ depois de 43,8 h.

t/h	0	3,15	6,20	10,00	18,30	30,80
$[(CH_3)_3CBr]/(10^{-2}$ mol $L^{-1})$	10,39	8,96	7,76	6,39	3,53	2,07

†Os problemas com o símbolo ‡ foram propostos por Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady.

25.3 Na decomposição térmica de uma nitrila orgânica foram obtidos os seguintes dados da variação da concentração com o tempo:

$t/(10^3\ s)$	0	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	∞
[nitrila]/(mol L^{-1})	1,10	0,86	0,67	0,52	0,41	0,32	0,25	0

Determine a ordem da reação e a constante de velocidade. Observe que esta reação não se completa.

25.4 Os dados da tabela seguinte foram obtidos na decomposição do $N_2O_5(g)$, a 67 °C, de acordo com a reação $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$. Determine a ordem da reação, a constante de velocidade e a meia-vida. Não é necessário trabalhar com um gráfico, pois é possível resolver o problema com estimativas das velocidades de variação da concentração.

t/min	0	1	2	3	4	5
$[N_2O_5]$/(mol L^{-1})	1,000	0,705	0,497	0,349	0,246	0,173

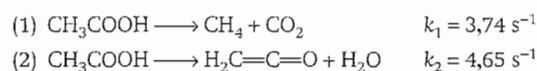
25.5 Observa-se que uma reação de decomposição de primeira ordem tem as seguintes constantes de velocidade nas temperaturas mencionadas:

$k/(10^{-3}\ s^{-1})$	2,46	45,1	576
θ/°C	0	20,0	40,0

Estime a energia de ativação da reação.

25.6 A decomposição do ácido acético em fase gasosa, a 1189 K, avança segundo duas reações paralelas:

(1) $CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2$ $\quad k_1 = 3{,}74\ s^{-1}$

(2) $CH_3COOH \longrightarrow H_2C{=}C{=}O + H_2O$ $\quad k_2 = 4{,}65\ s^{-1}$

Qual a quantidade relativa máxima, em percentagem, que se pode obter do ceteno CH_2CO, nessa temperatura?

25.7 Acompanhou-se espectrofotometricamente a variação da composição do sistema reacional $2\ A \rightarrow B$ em fase líquida e os resultados foram os seguintes:

t/min	0	10	20	30	40	∞
[B]/(mol L^{-1})	0	0,089	0,153	0,200	0,230	0,312

Determine a ordem da reação e a constante de velocidade.

25.8 O radical ClO decai rapidamente de acordo com a reação $2\ ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$. Foram obtidos os seguintes dados numa experiência de decomposição:

$t/(10^{-3}\ s)$	0,12	0,62	0,96	1,60	3,20	4,00	5,75
[ClO]/(10^{-6} mol L^{-1})	8,49	8,09	7,10	5,79	5,20	4,77	3,95

Determine a constante de velocidade da reação e o tempo de vida médio de um radical ClO.

25.9 A 500 °C e em fase gasosa, o ciclopropano isomeriza-se em propeno. Acompanhou-se o avanço da conversão com diversas pressões iniciais mediante processo de cromatografia em fase gasosa. Os resultados foram os seguintes:

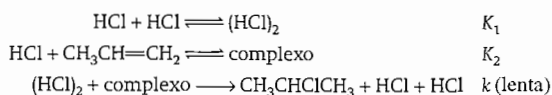
p_0/Torr	200	200	400	400	600	600
t/s	100	200	100	200	100	200
p/Torr	186	173	373	347	559	520

Nesta tabela, p_0 é a pressão inicial do ciclopropano e p sua pressão depois do intervalo de tempo mencionado. Qual a ordem da reação e qual a constante de velocidade, nas condições consideradas?

25.10 A investigação das reações de adição dos haletos de hidrogênio aos alquenos teve papel preponderante no estudo dos mecanismos de reações orgânicas. Num certo trabalho (M. J. Haugh e D.R. Dalton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 5674 (1975)), foi investigada a reação entre o cloreto de hidrogênio a alta pressão (até 25 atm) e o propeno (até 5 atm) em diversas temperaturas, e se mediu a quantidade de 2-cloropropano formado por método de RMN. Mostrar que se a reação $A + B \rightarrow P$ avança durante curto intervalo de tempo δt, a concentração do produto é dada por $[P]/[A] = k[A]^{m-1}[B]^n\delta t$, se a reação for de ordem m em A e de ordem n em B. Numa série de experiências, observou-se que a razão entre [cloropropano] e [propeno] era independente da concentração do [propeno], mas que a razão entre [cloropropano] e [HCl], quando os moles de propeno eram constantes, dependia de [HCl]. Com $\delta t = 100$ h (intervalo de tempo curto na escala da reação), esta última razão passou de zero a 0,05, 0,03, 0,01 para $p(HCl) = 10$ atm, 7,5 atm e 5,0 atm, respectivamente. Quais as ordens da reação em relação a cada reagente?

25.11 Use um programa matemático ou uma planilha eletrônica para investigar a dependência de [I] com o tempo no mecanismo de reação $A \rightarrow I \rightarrow P(k_1, k_2)$. Você pode integrar a Eq. 25.35 numericamente (veja a *Revisão I*) ou usar a Eq. 25.36 diretamente. Em todos os cálculos a seguir, use $[A]_0 = 1$ mol L^{-1} e um intervalo de tempo de 0 a 5 s. (a) Faça um gráfico da [I] contra t para $k_1 = 10\ s^{-1}$ e $k_2 = 1\ s^{-1}$. (b) Aumente a razão k_2/k_1 progressivamente, pela diminuição do valor de k_1, e examine o gráfico da [I] contra t para cada mudança. Que aproximação sobre $d[I]/dt$ se torna crescentemente válida?

25.12 Mostre que o seguinte mecanismo explica a lei da cinética da reação mencionada no Problema 25.10:

$$HCl + HCl \rightleftharpoons (HCl)_2 \qquad K_1$$
$$HCl + CH_3CH{=}CH_2 \rightleftharpoons \text{complexo} \qquad K_2$$
$$(HCl)_2 + \text{complexo} \longrightarrow CH_3CHClCH_3 + HCl + HCl \qquad k \text{ (lenta)}$$

Que outras experiências se fariam para confirmar este mecanismo?

25.13 Observa-se, nas experiências descritas nos Problemas 25.10 e 25.12, uma dependência entre a velocidade da reação e o inverso da temperatura. A velocidade global da reação a 70 °C é, aproximadamente, um terço da velocidade a 19 °C. Estime a energia de ativação aparente e a energia de ativação da etapa determinante da velocidade sabendo que as entalpias dos dois equilíbrios são, ambas, da ordem de -14 kJ mol^{-1}.

25.14 Mediram-se, em diversas temperaturas, as constantes de velocidade da reação de segunda ordem entre o oxigênio atômico e hidrocarbonetos aromáticos (R. Atkinson e J.N. Pitts, *J. Phys. Chem.* **79**, 295 (1975)). Na reação com o benzeno, as constantes de velocidade, em L mol^{-1} s^{-1}, são as seguintes: $1{,}44 \times 10^7$ a 300,3 K, $3{,}03 \times 10^7$ a 341,2 K e $6{,}9 \times 10^7$ a 392,2 K. Estime o fator pré-exponencial e a energia de ativação da reação.

25.15 No Problema 25.9, examinou-se a isomerização do ciclopropano sobre faixa limitada de pressão. Se o mecanismo de Lindemann for atribuído à reação, precisamos de dados a baixa pressão para verificar a validade da hipótese. Esses dados (H.O. Pritchard, R.G. Sowden e A.F. Trotman-Dickenson, *Proc. R. Soc.* **A 217**, 563 (1953)) são:

p/Torr	84,1	11,0	2,89	0,569	0,120	0,067
$10^4\, k_{ef}/s^{-1}$	2,98	2,23	1,54	0,857	0,392	0,303

Faça a verificação da pertinência da teoria de Lindemann com estes dados.

25.16‡ As constantes de velocidade das reações direta e inversa, em fase gasosa, $C_2H_5(g) + HBr(g) \rightarrow C_2H_6(g) + Br(g)$ foram medidas e os dados obtidos usados para uma estimativa dos parâmetros termodinâmicos do C_2H_5 (P.W. Seakins, M.J. Pilling, L.T. Niiranen, D. Gutman e L.N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem.* **96**, 9847 (1992)). A reação é bimolecular nos dois sentidos com os parâmetros de Arrhenius $A = 1{,}0 \times 10^9$ L mol^{-1} s^{-1} e $E_a = -4{,}2$ kJ mol^{-1} para a reação direta e $k' = 1{,}4 \times 10^{11}$ L mol^{-1} s^{-1} e $E_a = 53{,}3$ kJ mol^{-1} para a reação inversa. Estime $\Delta_f H^{\ominus}$, $S^{\ominus}_m$ e $\Delta_f G^{\ominus}$ do C_2H_5 a 298 K.

25.17‡ Considere a reação $SiCl_3H(g) + Br_2(g) \rightarrow SiCl_3Br(g) + HBr(g)$. A dependência desta reação com a temperatura foi estudada medindo-se o grau de conversão, $\alpha(t)$, de misturas contendo inicialmente 4% em volume de triclorosilano e 10% em volume de bromo, diluídos em hélio e sob pressão total de 1 bar. Os dados obtidos em quatro temperaturas diferentes são listados a seguir:

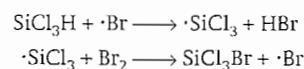
$\alpha(160°C, t) = 0{,}044$ em 6,07 min; 0,057 em 7,87 min; 0,076 em 10,00 min

$\alpha(180°C, t) = 0{,}137$ em 2,72 min; 0,188 em 3,91 min; 0,228 em 5,03 min; 0,273 em 6,67 min; 0,302 em 8,06 min

$\alpha(200°C, t) = 0{,}281$ em 1,39 min; 0,395 em 2,16 min; 0,516 em 3,36 min; 0,612 em 5,04 min

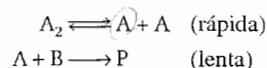
$\alpha(220°C, t) = 0{,}592$ em 0,67 min; 0,734 em 1,22 min; 0,866 em 2,16 min

Admite-se, em relação aos reagentes, que ocorra a dissociação $Br_2(g) \rightarrow 2\,Br(g)$, que fica em equilíbrio, com uma constante de equilíbrio que pode ser aproximada por $K = 10^{5{,}1} e^{-C/RT}$, na faixa de temperatura entre 300 K e 700 K. Nesta expressão, $C = 190{,}2$ kJ mol^{-1} e K é expressa em termos de concentrações (em mol cm^{-3}). Não foi observada nenhuma influência das paredes do vaso reacional. As reações do HCl foram descontadas e não foi observada a formação de hexaclorosilano. (a) Admitindo que a lei de velocidade tenha a forma $d[SiCl_3Br]/dt = k[SiCl_3H]^a[Br_2]^b$, determine as ordens de reação a e b. (b) Determine a constante de velocidade $k(T)$ para cada um dos quatro conjuntos de dados. Calcule os parâmetros de ativação. (c) Mostre que o mecanismo proposto

$$SiCl_3H + \cdot Br \longrightarrow \cdot SiCl_3 + HBr$$
$$\cdot SiCl_3 + Br_2 \longrightarrow SiCl_3Br + \cdot Br$$

é consistente com a lei de velocidade observada experimentalmente.

Problemas teóricos

25.18 O mecanismo de reação

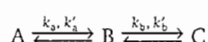
$$A_2 \rightleftharpoons A + A \quad \text{(rápida)}$$
$$A + B \longrightarrow P \quad \text{(lenta)}$$

envolve um intermediário A. Deduza a lei da cinética da reação.

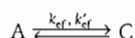
25.19 O equilíbrio $A \rightleftharpoons B$ é de primeira ordem nos dois sentidos. Deduza a expressão da concentração de A em função do tempo. A molaridade inicial de A é $[A]_0$, e a de B é $[B]_0$. Qual a composição final do sistema?

25.20 Deduza a expressão integrada da cinética de segunda ordem $v = k[A][B]$ para uma reação com a estequiometria $2\,A + 3\,B \rightarrow P$.

25.21 Deduza a forma integrada da cinética de terceira ordem $v = k[A]^2[B]$, para uma reação com a estequiometria $2\,A + B \rightarrow P$. No instante inicial, (a) os reagentes estão na proporção estequiométrica e (b) os moles de B correspondem ao dobro da quantidade estequiométrica.

25.22 Dê as equações cinéticas correspondentes ao seguinte mecanismo de reação:

$$A \underset{}{\overset{k_a,\,k_a'}{\rightleftharpoons}} B \overset{k_b,\,k_b'}{\rightleftharpoons} C$$

Mostre que este mecanismo é equivalente a

$$A \overset{k_{ef},\,k_{ef}'}{\rightleftharpoons} C$$

em determinadas circunstâncias.

25.23 Mostre que a razão $t_{1/2}/t_{3/4}$ é uma função exclusiva de n e pode ser usada como parâmetro para a determinação rápida da ordem de uma reação. Na razão, $t_{1/2}$ é a meia-vida e $t_{3/4}$ é o tempo necessário para a concentração de um reagente A cair a 3/4 do valor inicial (evidentemente $t_{3/4}$ é menor do que $t_{1/2}$).

25.24 Deduza uma equação para a seqüência de reações $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons D$, com [A] mantida constante e o produto D retirado do sistema reacional no instante da sua formação.

25.25‡ Na reação de segunda ordem A + B → Produtos, a velocidade da reação, v, pode ser escrita como

$$v = \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 + x)$$

em que x é a diminuição da molaridade de A ou de B em função do avanço da reação. Ache a expressão do máximo da velocidade e identifique as condições em que ocorre. Trace o gráfico de v contra x e, observando que v e x não podem ser negativos, identifique a parte da curva que corresponde ao processo real.

25.26‡ Dada a reação consecutiva, A → B → C, a Fig. 25.13 mostra a variação de [B] em função do tempo para $k_a = 10k_b$. Sendo $[A]_0 = 1{,}0$ mol L^{-1} e $k_a = 1{,}0$ min^{-1}, faça o gráfico de [B] contra t para $k_a/k_b = 5$, 1 e 0,5. Em cada caso, determine o instante em que [B] atinge o máximo. Para a reação A + B → P da Tabela 25.3, ache uma expressão de x em função do tempo.

Aplicações: à arqueologia, à biologia e às ciências ambientais

25.27 A meia-vida do decaimento radioativo (reação de primeira ordem) do ^{14}C é de 5730 anos (há emissão de β com a energia de 0,16 MeV). Uma amostra arqueológica de madeira tinha apenas 72% de ^{14}C em relação ao que se encontra nas árvores vivas. Qual a idade da amostra?

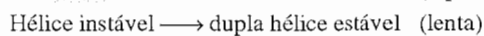
25.28 Um dos riscos das explosões nucleares é o da formação do ^{90}Sr que se incorpora aos ossos, em lugar do cálcio. O nuclídeo emite β com energia de 0,55 MeV e tem meia-vida de 28,1 anos. Imagine que um recém-nascido incorpore 1,00 μg do nuclídeo ao nascer. Quanto do nuclídeo estará presente no seu organismo depois de (a) 18 anos e (b) depois de 70 anos, na hipótese de não haver perdas por metabolismo?

25.29 Em solução ácida, é fácil a hidrólise da sacarose em glicose e frutose. É comum acompanhar-se o avanço da hidrólise pela medida do ângulo de rotação da luz planopolarizada que passa através de amostra do sistema reacional. Pelo ângulo de rotação é simples determinar a concentração da sacarose. Numa experiência de hidrólise da sacarose em HCl(aq) 0,50 M, foram obtidos os seguintes resultados:

t/min	0	14	39	60	80
[sacarose]/(mol L^{-1})	0,316	0,300	0,274	0,256	0,238
t/min	110	140	170	210	
[sacarose]/(mol L^{-1})	0,211	0,190	0,170	0,146	

Determine a constante de velocidade da reação e a vida média de uma molécula de sacarose no sistema reacional.

25.30 Considere o seguinte mecanismo para a renaturação de uma dupla hélice a partir de suas fitas A e B:

$$A + B \rightleftharpoons \text{hélice instável} \quad \text{(rápida)}$$
$$\text{Hélice instável} \longrightarrow \text{dupla hélice estável} \quad \text{(lenta)}$$

Deduza a lei de velocidade para a formação da dupla hélice e expresse a constante de velocidade da reação de renaturação em termos das constantes de velocidade das etapas individuais.

25.31‡ As *reações pré-bióticas* são reações que podem ter ocorrido nas condições terrestres antes da emergência das primeiras criaturas vivas e podem ter levado à formação de moléculas semelhantes às que são essenciais aos processos biológicos. Para ser uma reação pré-biótica é preciso que tenha cinética e condições de equilíbrio muito especiais. M. P.

Robertson e S.I. Miller (*Science* **268**, 702 (1995)) estudaram a síntese pré-biótica das uracilas substituídas em 5, entre elas a 5-hidroximetiluracila (HMU). É possível preparar produtos análogos aos aminoácidos a partir da HMU, em condições pré-bióticas, através de reações com nucleófilos, entre os quais o H_2S, o HCN, o indol, o imidazol, etc. Na síntese da HMU (análogo uracílico da serina) a partir da uracila e do formaldeído (HCHO), a velocidade da reação de adição é dada por $\log \{k/(\text{L mol}^{-1}\,\text{s}^{-1})\} = 11{,}75 - 5488/(T/\text{K})$, no pH = 7 e também se tem $\log K = -1{,}36 + 1794/(T/\text{K})$. Calcule as velocidades e as constantes de equilíbrio num intervalo de temperatura razoável correspondente a possíveis condições pré-bióticas, como 0 °C até 50 °C. Faça os gráficos das curvas em função da temperatura. Estime a energia de ativação e a energia de Gibbs padrão e a entalpia padrão da reação, a 25 °C. É provável que as condições pré-bióticas não sejam as condições padrões. Analise possíveis diferenças entre a energia de Gibbs e a entalpia da reação e os valores padrões correspondentes. A reação, nessas circunstâncias, continuaria a ter sentido favorável?

25.32‡ O metano é o produto de vários processos naturais (tais como a digestão de celulose em animais ruminantes e a decomposição anaeróbica de rejeitos orgânicos) e processos industriais (tais como a produção de alimentos e o uso de combustíveis fósseis). A reação com o radical hidroxila OH é o caminho mais importante de remoção do CH_4 da atmosfera inferior. As constantes de velocidade da reação bimolecular elementar entre o metano e o radical hidroxila, em fase gasosa, sobre intervalo de temperatura importante para a química da atmosfera, foram medidas por T. Gierczak, R.K. Talukdar, S.C. Herndon, G.L. Vaghjiani e A.R. Ravishankara (*J. Phys. Chem.* **A101**, 3125 (1997)). A partir das medidas que figuram na tabela seguinte, estimar os parâmetros de Arrhenius A e E_a.

T/K	295	295	223	218
$k/(10^6\ \text{L mol}^{-1}\,\text{s}^{-1})$	3,70	3,55	0,494	0,452
T/K	213	206	200	195
$k/(10^6\ \text{L mol}^{-1}\,\text{s}^{-1})$	0,379	0,295	0,241	0,217

25.33‡ No trabalho mencionado no Problema 25.32, os parâmetros de Arrhenius estimados para a reação bimolecular entre o metano e o radical hidroxila, em fase gasosa, $CH_4(g) + OH(g) \rightarrow CH_3(g) + H_2O(g)$, foram $A = 1{,}13 \times 10^9$ L mol^{-1} s^{-1} e $E_a = 14{,}1$ kJ mol^{-1}. A reação com o OH é o principal processo de remoção do CH_4 da atmosfera inferior. (a) Estime a velocidade de consumo do CH_4. A concentração média do OH pode ser igualada a $1{,}5 \times 10^{-15}$ mol L^{-1}, a do CH_4 a $4{,}0 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} e a temperatura é −10 °C. (b) Estime a massa de CH_4 consumida anualmente por esta reação, sendo o volume estimado da atmosfera inferior da Terra igual a 4×10^{21} L (a massa calculada é ligeiramente menor do que a massa introduzida anualmente na atmosfera). O volume efetivo da atmosfera inferior é de 4×10^{21} L.

22.34‡ T. Gierczak, R.K. Talukdar, S.C. Herndon, G.L. Vaghjiani e A.R. Ravishankara (*J. Phys. Chem.* **A101**, 3125 (1997)) mediram as constantes de velocidade para a reação bimolecular em fase gasosa do metano com o radical hidroxila com diversas variantes isotópicas. Os seguintes parâmetros de Arrhenius podem ser obtidos através dos seus dados:

	$A/(\text{L mol}^{-1}\,\text{s}^{-1})$	$E_a/(\text{kJ mol}^{-1})$
$CH_4 + OH \longrightarrow CH_3 + H_2O$	$1{,}13 \times 10^9$	14,1
$CD_4 + OH \longrightarrow CD_3 + DOH$	$6{,}0 \times 10^8$	17,5
$CH_4 + OD \longrightarrow CH_3 + DOH$	$1{,}01 \times 10^9$	13,6

Calcule as constantes de velocidade a 298 K e interprete os efeitos isotópicos cinéticos.

25.35‡ A oxidação do HSO_3^- pelo O_2, em solução aquosa, é uma reação importante nos processos de formação de chuva ácida e de dessulfurização de gás de chaminé. Num trabalho recente (R.E. Connick, Y.-X Zhang, S. Lee, R. Adamic e P. Chieng, *Inorg. Chem.* **34**, 4543 (1995)) publicou-se que a reação $2\,HSO_3^- + O_2 \rightarrow 2\,SO_4^{2-} + 2\,H^+$ obedece à cinética $v = k[HSO_3^-]^2[H^+]^2$. Seja o pH = 5,6 e a molaridade do oxigênio $2{,}4 \times 10^{-4}$ M, ambos constantes, e a molaridade inicial do HSO_3^- igual a 5×10^{-5} M. Se a constante de velocidade da reação for $3{,}6 \times 10^6$ L^3 mol^{-3} s^{-1}, qual a velocidade inicial da reação? Depois de quanto tempo a concentração do HSO_3^- atingirá a metade do valor inicial?

Capítulo 26

A Cinética das Reações Complexas

Este capítulo amplia o campo de estudo do Cap. 25 e mostra como se abordam os mecanismos de reações complexas. Inicialmente, trataremos das reações em cadeia e mostraremos que é possível chegar a leis de velocidade complicadas, ou simples, conforme as condições do sistema reacional. Em certas circunstâncias, a reação em cadeia pode se tornar explosiva, e veremos algumas razões deste comportamento. Importante aplicação de técnicas mais complicadas é o estudo da cinética das reações de polimerização. Veremos que são duas as principais classes de processos de polimerização e que a massa molar média do produto depende, de maneira muito particular, do tempo. A seguir, abordaremos a catálise homogênea, aplicando os conceitos ali apresentados às reações catalisadas por enzimas. Dando prosseguimento, analisaremos as reações em que as concentrações dos intermediários e dos produtos oscilam no tempo. Embora possuam leis de velocidade bem conhecidas, a composição do sistema pode ser imprevisível em certas condições. Finalmente, descreveremos os princípios da fotoquímica.

Muitas reações têm mecanismos que envolvem diversas etapas elementares e algumas delas só ocorrem numa velocidade aproveitável após a absorção de luz ou quando há a ação de um catalisador. Outras reações se passam com mecanismos em que há fatores de realimentação, positivos ou negativos; por

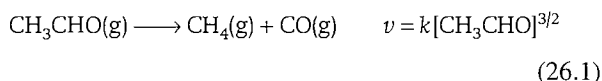
exemplo, em algumas reações os produtos influenciam a velocidade de formação de mais produtos. Veremos neste capítulo como desenvolver as idéias esboçadas no Cap. 25 para abordar estes tipos especiais de reações.

REAÇÕES EM CADEIA

Muitas reações em fase gasosa, e muitas outras de polimerização em fase líquida, são **reações em cadeia**. Numa destas reações, um intermediário produzido numa etapa produz, por sua vez, um intermediário na etapa subseqüente, e este, por sua vez, gera outro intermediário, e assim sucessivamente. Os intermediários numa reação em cadeia são os **propagadores da cadeia**. Numa **reação em cadeia com radicais** os propagadores são radicais (isto é, espécies químicas com elétrons não-emparelhados). Os íons também atuam como propagadores da cadeia. Na fissão nuclear os nêutrons são os propagadores.

26.1 AS LEIS DA CINÉTICA DAS REAÇÕES EM CADEIA

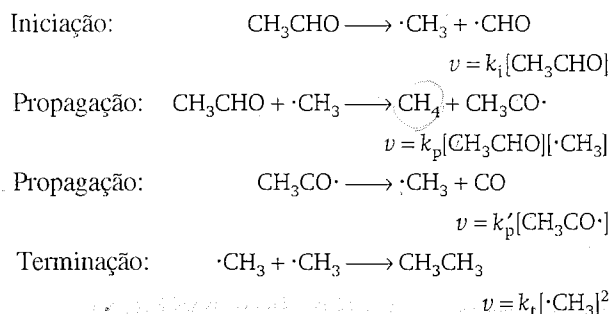
Uma reação em cadeia pode ter uma lei de velocidade simples. Como exemplo, imaginemos a pirólise, ou decomposição térmica na ausência de ar, do acetaldeído (etanal, CH_3CHO), que tem a ordem 3/2 no CH_3CHO:

$$CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g) \qquad v = k[CH_3CHO]^{3/2} \tag{26.1}$$

Observa-se também, no sistema, a presença de etano. O **mecanismo de Rice-Herzfeld** para esta reação é o seguinte (o ponto representa um elétron desemparelhado, caracterizando um radical):

Iniciação: $CH_3CHO \longrightarrow \cdot CH_3 + \cdot CHO \qquad v = k_i[CH_3CHO]$

Propagação: $CH_3CHO + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_3CO\cdot \qquad v = k_p[CH_3CHO][\cdot CH_3]$

Propagação: $CH_3CO\cdot \longrightarrow \cdot CH_3 + CO \qquad v = k_p'[CH_3CO\cdot]$

Terminação: $\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3 \qquad v = k_t[\cdot CH_3]^2$

Os propagadores da cadeia $\cdot CH_3$ e $\cdot CHO$ são formados inicialmente na **etapa de iniciação**. Para simplificar o tratamento, vamos ignorar as reações subseqüentes do $\cdot CHO$, observando apenas que elas levam à formação de CO e de H_2, como subproduto. O $\cdot CH_3$ ataca outras moléculas do reagente nas **etapas de propagação**, e cada ataque gera um novo propagador. Os radicais se combinam e terminam a cadeia na **etapa de terminação**.

Para verificar a justeza do mecanismo, devemos mostrar que ele leva à lei de velocidade que se observa. Com a aproximação do estado permanente (Seção 25.7c), são nulas as velocidades líquidas de formação, ou consumo, dos intermediários e então:

$$\frac{d[\cdot CH_3]}{dt} = k_i[CH_3CHO] - k_p[\cdot CH_3][CH_3CHO] + k_p'[CH_3CO\cdot] - 2k_t[\cdot CH_3]^2 = 0$$

$$\frac{d[CH_3CO\cdot]}{dt} = k_p[\cdot CH_3][CH_3CHO] - k_p'[CH_3CO\cdot] = 0$$

A soma das duas equações é

$$k_i[CH_3CHO] - 2k_t[\cdot CH_3]^2 = 0$$

Portanto, a concentração dos radicais $\cdot CH_3$ no estado permanente é

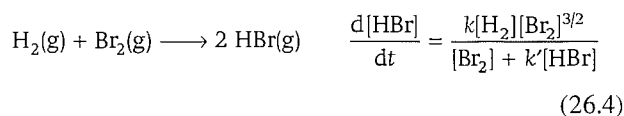
$$[\cdot CH_3] = \left(\frac{k_i}{2k_t}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2} \tag{26.2}$$

Vem então que a velocidade de formação do CH_4 é

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_p[\cdot CH_3][CH_3CHO] = k_p\left(\frac{k_i}{2k_t}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2} \tag{26.3}$$

que está de acordo com a cinética de ordem 3/2 que se observa (Eq. 26.1). Entretanto, o mecanismo não explica a formação de diversos subprodutos como a propanona (CH_3COCH_3) ou o propanal (CH_3CH_2CHO).

Em muitos casos, uma reação em cadeia leva a uma lei de velocidade complicada. Um exemplo é o da **reação entre o hidrogênio e o bromo**:

$$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\,HBr(g) \qquad \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]} \tag{26.4}$$

O mecanismo proposto para explicar esta cinética é o seguinte (Fig. 26.1):

Iniciação: $Br_2 + M \longrightarrow Br\cdot + Br\cdot + M \qquad v = k_i[Br_2][M]$

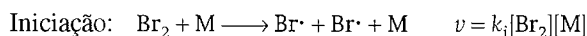
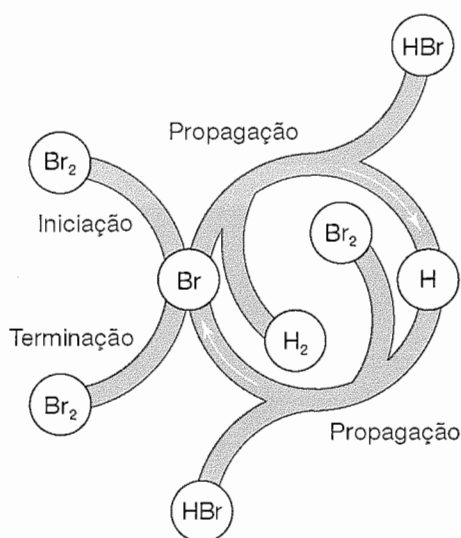
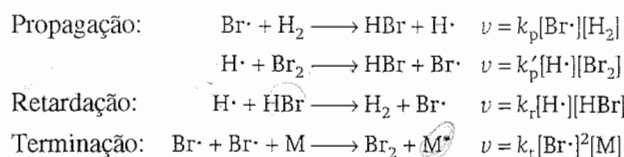



Fig. 26.1 Representação esquemática do mecanismo da reação entre o hidrogênio e o bromo. Veja como reagentes e produtos se localizam nos ramos que saem do círculo, enquanto os intermediários (H e Br) só aparecem no círculo. Diagramas como este são usados para representar a ação de catalisadores.

onde M é o Br_2 ou o H_2. Esta etapa é um exemplo de **termólise**, uma reação iniciada pelo calor ou por colisões intermoleculares vigorosas.

Propagação:	$Br\cdot + H_2 \longrightarrow HBr + H\cdot$	$v = k_p[Br\cdot][H_2]$
	$H\cdot + Br_2 \longrightarrow HBr + Br\cdot$	$v = k_p'[H\cdot][Br_2]$
Retardação:	$H\cdot + HBr \longrightarrow H_2 + Br\cdot$	$v = k_r[H\cdot][HBr]$
Terminação:	$Br\cdot + Br\cdot + M \longrightarrow Br_2 + M^*$	$v = k_t[Br\cdot]^2[M]$

Uma **etapa de retardação** reduz a velocidade líquida de formação de produto. Neste caso, o propagador de cadeia H· ataca uma molécula de HBr, que é o produto da reação. Na etapa de terminação, o terceiro corpo M remove a energia de recombinação. Outras etapas de terminação possíveis são as da recombinação de átomos de H para formar H_2 e a combinação dos átomos de H e de Br. Entretanto, somente a recombinação dos átomos de Br é importante. A velocidade de formação do HBr é

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_p[Br\cdot][H_2] + k_p'[H\cdot][Br_2] - k_r[H\cdot][HBr]$$

Podemos agora analisar numericamente a equação da cinética ou buscar soluções analíticas aproximadas que levem à lei de velocidade empírica. Esta abordagem será ilustrada no exemplo seguinte.

Exemplo 26.1
Dedução da equação da cinética de uma reação em cadeia

Deduza a equação da cinética de formação do HBr conforme o mecanismo exposto acima.

Método Adota-se a aproximação do estado permanente para as concentrações dos intermediários (H· e Br· no caso), igualando a zero as velocidades de transformação de cada um deles. Assim, determinamos inicialmente as equações das velocidades de formação dos intermediários. Depois, igualamos a zero estas equações e resolvemos o sistema de equações nas concentrações desconhecidas. Com as expressões que se obtêm, entramos na equação da cinética de formação do HBr.

Resposta As velocidades de formação dos dois intermediários são

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = k_p[Br\cdot][H_2] - k_p'[H\cdot][Br_2] - k_r[H\cdot][HBr] = 0$$

$$\frac{d[Br\cdot]}{dt} = 2k_i[Br_2][M] - k_p[Br\cdot][H_2] + k_p'[H\cdot][Br_2] + k_r[H\cdot][HBr] - 2k_t[Br\cdot]^2[M] = 0$$

A resolução destas duas equações simultâneas leva às concentrações dos dois intermediários no estado permanente:

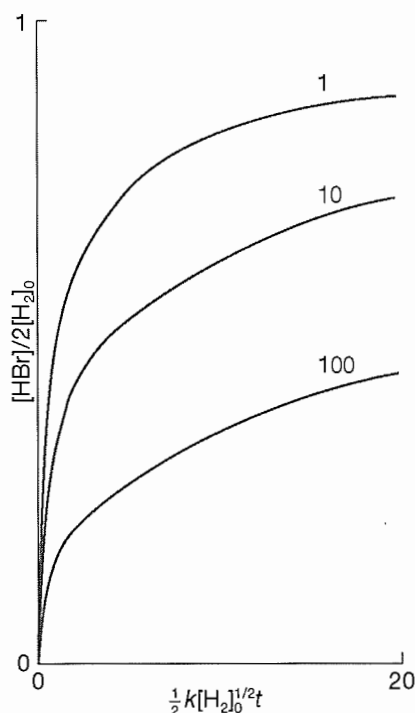
$$[Br\cdot] = \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2}[Br_2]^{1/2} \qquad [H\cdot] = \frac{k_p(k_i/k_t)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_p'[Br_2] + k_r[HBr]}$$

Observe o cancelamento de [M]. Entrando com essas expressões na da velocidade d[HBr]/dt, ficamos com

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_p(k_i/k_t)^{1/2}[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + (k_r/k_p')[HBr]}$$

Esta equação tem a mesma forma que a da lei de velocidade empírica (Eq. 26.4), e assim as constantes empíricas identificam-se com

$$k = 2k_p\left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} \qquad k' = \frac{k_r}{k_p'}$$

Comentário A presença de [HBr] no denominador é sinal de que HBr atua como inibidor e reduz a velocidade de formação do produto (isto é, do próprio HBr). Da mesma forma, a presença de $[Br_2]$ no denominador espelha o papel do Br_2 na remoção dos radicais ativos ·H da cadeia. A integração numéri-

Exemplo 26.1 *(continuação)*
ca da lei de velocidade utilizando-se um *software* matemático mostra a dependência da concentração de HBr com o tempo para este mecanismo (Fig. 26.2).

Exercício proposto 26.1
Deduza a lei da cinética da produção do HBr quando a etapa de iniciação for a fotólise, a decomposição induzida pela luz, do Br_2 em dois átomos de $Br\cdot$. A lei de velocidade da fotólise é $v = I_{abs}$, em que I_{abs} é a intensidade da radiação absorvida.

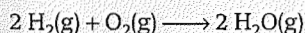
[Veja a Eq. 26.39, adiante]

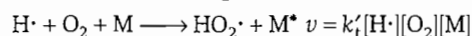
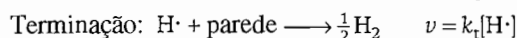
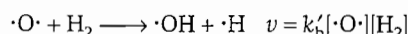
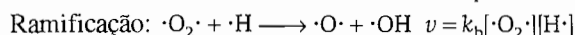
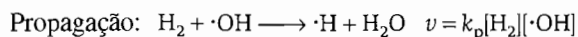
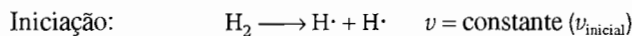
Fig. 26.2 Integração numérica da lei da cinética da formação do HBr, Exemplo 26.1. As curvas mostram como a concentração do HBr varia com o tempo. Cada curva começa com as proporções estequiométricas entre o H_2 e o Br_2, mas em cada qual se altera o valor de $2k' - 1$.

26.2 EXPLOSÕES

Uma **explosão térmica** se deve ao crescimento muito rápido da velocidade de reação em virtude da elevação da temperatura. Se a energia desprendida numa reação exotérmica não puder escapar do sistema reacional, a temperatura do sistema principiará a se elevar e a reação irá avançar com maior velocidade. A aceleração provoca elevação mais rápida da temperatura e a reação, por sua vez, avança com velocidade maior ainda, talvez com velocidade de efeitos catastróficos. Uma **explosão com ramificação de cadeia** ocorre quando a reação tem diversas etapas de ramificação que provocam o crescimento exponencial dos centros de propagação da cadeia.

Exemplo dos dois tipos de explosão é a proporcionada pela reação entre o hidrogênio e o oxigênio:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g)$$

Embora a reação global seja muito simples, o mecanismo é bastante complicado e ainda não foi completamente elucidado. Há uma reação em cadeia com os propagadores $H\cdot$, $\cdot O\cdot$, $\cdot OH$ e $\cdot O_2H$. Algumas etapas que envolvem o $H\cdot$ são:

Iniciação:	$H_2 \longrightarrow H\cdot + H\cdot$	$v = \text{constante}\ (v_{\text{inicial}})$
Propagação:	$H_2 + \cdot OH \longrightarrow \cdot H + H_2O$	$v = k_p[H_2][\cdot OH]$
Ramificação:	$\cdot O_2\cdot + \cdot H \longrightarrow \cdot O\cdot + \cdot OH$	$v = k_b[\cdot O_2\cdot][H\cdot]$
	$\cdot O\cdot + H_2 \longrightarrow \cdot OH + \cdot H$	$v = k_b'[\cdot O\cdot][H_2]$
Terminação:	$H\cdot + \text{parede} \longrightarrow \frac{1}{2}H_2$	$v = k_t[H\cdot]$
	$H\cdot + O_2 + M \longrightarrow HO_2\cdot + M^*$	$v = k_t'[H\cdot][O_2][M]$

Uma **etapa de ramificação** é uma reação elementar que produz mais de um propagador da cadeia. Lembremos que um átomo de O tem a configuração do estado fundamental $[He]2s^2 2p^4$, com dois elétrons desemparelhados.

A ocorrência de uma explosão depende da temperatura e da pressão do sistema, e as **regiões de explosão** para a reação, as condições nas quais a explosão ocorre, estão assinaladas na Fig. 26.3. Em pressões muito baixas, o sistema está fora da região de explosão e a mistura reage suavemente. Nessas pressões, os propagadores da cadeia, formados nas etapas de ramificação, podem chegar às paredes do vaso do sistema reacional e nelas se recombinam. A elevação da pressão (sobre a vertical da figura) leva o sistema até o **primeiro limite de explosão** (se a temperatura for superior a cerca de 730 K). A mistura explode porque os propagadores da cadeia reagem antes de serem extintos pelas paredes e porque as reações de ramificação são explosivamente eficientes. A reação se passa suavemente, porém, quando é superado o **segundo limite de explosão**. A concentração das moléculas no gás, nestas circunstâncias, é tão elevada que os radicais formados nas reações de ramificação se combinam na própria massa do gás, pelas etapas de terminação.

Na última reação elementar do mecanismo, o terceiro corpo (M) pode remover a energia em excesso. Em pressões baixas, as colisões triplas são raras e a recombinação muito lenta. Em pressões mais elevadas, as colisões triplas são

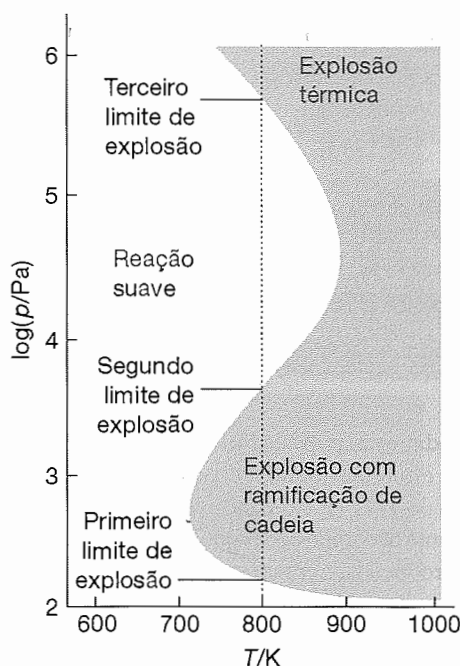



Fig. 26.3 Os limites de explosão na reação $H_2 + O_2$. Nas regiões explosivas, a reação avança com velocidade extraordinariamente grande quando o sistema é aquecido homogeneamente.

numerosas e a propagação explosiva da cadeia, intermediada pelos radicais, é parcialmente extinta, pois as etapas de ramificação se transformam em simples etapas de propagação (veja o exemplo seguinte). Quando a pressão ultrapassa o **terceiro limite da explosão**, a velocidade da reação é tão alta que há uma explosão térmica.

Exemplo 26.2
Comportamento explosivo de uma reação em cadeia

Mostre que, para a reação entre o hidrogênio e o oxigênio descrita anteriormente, há uma explosão quando a velocidade da etapa de ramificação da cadeia ultrapassa a da terminação da cadeia.

Método Identifica-se a instalação da explosão pela rápida elevação da concentração dos radicais; esta pode ser tomada, para simplificar o cálculo, como a concentração dos átomos de H·, que deve ser muito maior que a das espécies altamente reativas ·OH e ·O·. Escreve-se a lei de velocidade para os intermediários e aplica-se a aproximação do estado permanente.

Exemplo 26.2 *(continuação)*
Resposta A velocidade de formação dos radicais, v_{rad}, é dada por $d[H\cdot]/dt$; assim escrevemos

$$v_{rad} = v_{inicial} + k_p[\cdot OH][H_2] - k_b[H\cdot][O_2] + k_b'[\cdot O\cdot][H_2] - k_t[H\cdot] - k_t'[H\cdot][O_2][M]$$

Aplicando-se a aproximação do estado permanente aos radicais ·OH e ·O· obtemos

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = -k_p[\cdot OH][H_2] + k_b[H\cdot][O_2] + k_b'[\cdot O\cdot][H_2] = 0$$

$$\frac{d[\cdot O\cdot]}{dt} = k_b[H\cdot][O_2] - k_b'[\cdot O\cdot][H_2] = 0$$

As soluções destas duas equações algébricas são

$$[\cdot O\cdot] = \frac{k_b[H\cdot][O_2]}{k_b'[H_2]} \qquad [\cdot OH] = \frac{2k_b[H\cdot][O_2]}{k_p[H_2]}$$

A velocidade de formação dos radicais é, portanto,

$$v_{rad} = v_{inicial} + (2k_b[O_2] - k_t - k_t'[O_2][M])[H\cdot]$$

Tomamos $k_{ram} = 2k_b[O_2]$ como uma medida da velocidade da etapa de ramificação da cadeia mais importante e $k_{term} = k_t + k_t'[O_2][M]$ como uma medida da velocidade de terminação da cadeia. Segue então que

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = v_{inicial} + (k_{ram} - k_{term})[H\cdot]$$

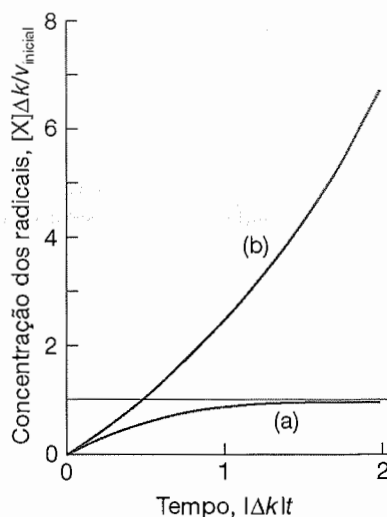



Fig. 26.4 A concentração dos radicais na reação de combustão entre o hidrogênio e o oxigênio, com excesso do combustível (a) sob condições de combustão suave, (b) na região de explosão. Neste gráfico, $\Delta k = k_{ram} - k_{term}$.

Exemplo 26.2 *(continuação)*
Teremos duas soluções. Em concentrações baixas de O_2, a terminação domina a ramificação e $k_{term} > k_{ram}$. Assim,

$$[H\cdot] = \frac{v_{inicial}}{k_{term} - k_{ram}}(1 - e^{-(k_{term}-k_{ram})t})$$

Como pode ser visto da Fig. 26.4a, neste regime a combustão do hidrogênio é suave. Em concentrações elevadas de O_2, a ramificação domina a terminação e $k_{ram} > k_{term}$. Então,

$$[H\cdot] = \frac{v_{inicial}}{k_{ram} - k_{term}}(e^{(k_{ram}-k_{term})t} - 1)$$

Ocorre agora um crescimento explosivo na concentração dos radicais (Fig. 26.4b).

Comentário Embora a aproximação do estado permanente não seja válida sob condições de explosão, este cálculo sinaliza a base da transição entre a combustão suave e as condições de reação explosiva.

Exercício proposto 26.2
Calcule a variação da concentração dos radicais quando a velocidade de ramificação for igual à de terminação.

$[[H\cdot] = v_{inicial}t]$

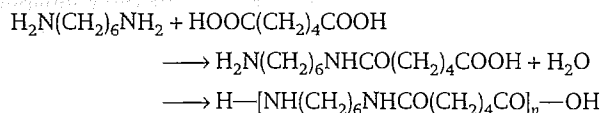
Nem todas as explosões são devido a reações em cadeia. Explosões em estado sólido, como a explosão do nitrato de amônio ou do TNT (2,4,6-trinitrotolueno), por exemplo, são simplesmente decomposições que ocorrem muito rapidamente com a produção de grandes quantidades de moléculas em fase gasosa.

CINÉTICA DA POLIMERIZAÇÃO

Na **polimerização por condensação**, quaisquer dois monômeros presentes na mistura reacional podem se unir, em qualquer instante. O crescimento não fica confinado a cadeias em formação (Fig. 26.5). Por isso, os monômeros desaparecem precocemente do sistema reacional e, como veremos adiante, a massa molar média do produto aumenta com o tempo. Na **polimerização em cadeia**, um monômero ativado M ataca outro monômero, liga-se a ele e a unidade formada ataca outro monômero e assim sucessivamente. O monômero é consumido lentamente na reação pela ligação às cadeias em crescimento (Fig. 26.6). Altos polímeros se formam rapidamente e somente a quantidade do polímero formado, não a massa molar média, aumenta com o tempo de reação.

26.3 POLIMERIZAÇÃO POR CONDENSAÇÃO

A polimerização por condensação avança comumente por uma reação de condensação, na qual em cada etapa há a eliminação de uma pequena molécula (nos casos típicos, H_2O). A polimerização por condensação é o mecanismo da produção das poliamidas, como o náilon-66:

$$H_2N(CH_2)_6NH_2 + HOOC(CH_2)_4COOH$$
$$\longrightarrow H_2N(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4COOH + H_2O$$
$$\longrightarrow H\text{—}[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO]_n\text{—}OH$$

Os poliésteres e as poliuretanas formam-se de maneira semelhante (as últimas sem eliminação). Um poliéster, por exemplo, pode ser considerado como o produto da polimerização com condensação de um hidroxiácido HO—M—COOH. Podemos admitir a formação do poliéster a partir deste monômero e acompanhar o progresso da reação em termos da concentração dos grupos —COOH na amostra (que identificaremos por A), pois estes grupos paulatinamente desaparecem do sistema reacional. Uma vez que a reação de condensação pode ocorrer entre moléculas que contêm qualquer número de unidades monoméricas, é possível que se desenvolvam cadeias com diferentes comprimentos na mistura reacional.

Na ausência de um catalisador, é razoável admitir que a condensação seja um processo de segunda ordem global em relação às concentrações dos grupos —OH e —COOH (ou A) e escrever:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[OH][A] \qquad (26.5a)$$

Entretanto, como há um grupo —OH para cada grupo —COOH, esta equação é equivalente a

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \qquad (26.5b)$$

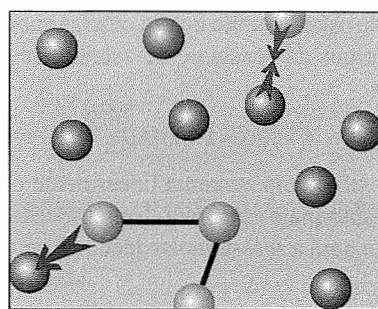
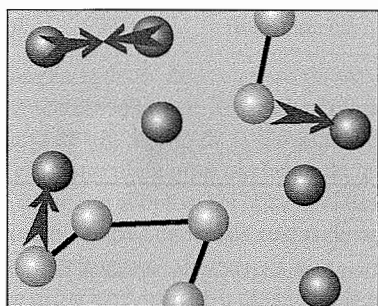
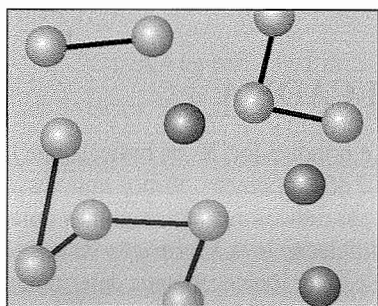



Fig. 26.5 Na polimerização por condensação, a cadeia principia pela reação de um par de monômeros, de modo que novas cadeias se formam durante todo o decorrer da reação.

Fig. 26.6 Processo de polimerização em cadeia. As cadeias crescem à medida que cada qual adiciona um monômero extra.

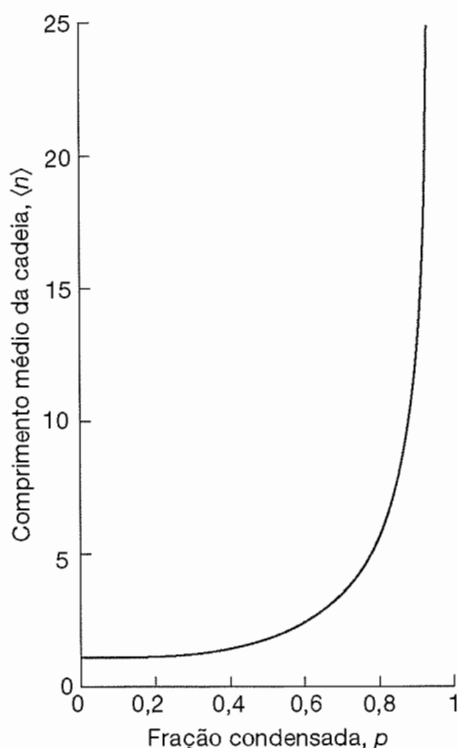
Se admitirmos que a constante de velocidade da reação de condensação é independente do comprimento da cadeia, o parâmetro k fica constante durante todo o decorrer da reação. A resolução desta equação é dada pela Eq. 25.13,

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0} \qquad (26.6)$$

A fração, p, dos grupos —COOH que se condensaram até o instante t é obtida aplicando-se a Eq. 26.6:

$$p = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{kt[A]_0}{1 + kt[A]_0} \qquad (26.7)$$

Calculamos, então, o **grau de polimerização**, definido como o número médio de monômeros por molécula do polímero. Esta grandeza é a razão entre a concentração inicial de A, $[A]_0$, e a concentração dos grupos terminais, [A], em qualquer instante, pois há somente um grupo A por molécula de polímero. Por exemplo, se existirem inicialmente 1000 grupos A e num certo instante apenas 10, cada molécula de polímero deve ter, em média, 100 unidades de comprimento. Uma vez que o valor de [A] pode ser expresso em termos de p (Eq. 26.7), o número médio de monômeros por unidade de polímero, $\langle n \rangle$, é

$$\langle n \rangle = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1 - p} \qquad (26.8a)$$

Este resultado está ilustrado na Fig. 26.7. Quando expressamos p em termos da constante de velocidade k (Eq. 26.7), encontramos

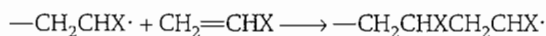
$$\langle n \rangle = 1 + kt[\mathrm{A}]_0 \qquad (26.8b)$$

O comprimento médio aumenta linearmente com o tempo. Portanto, quanto mais demorado for o processo de polimerização maior será a massa molar média do produto.

Fig. 26.7 Comprimento médio da cadeia de um polímero em função da fração p dos monômeros que reagiram. Veja que p deve ser quase igual à unidade para as cadeias serem muito longas.

26.4 POLIMERIZAÇÃO EM CADEIA

A polimerização em cadeia ocorre pela adição de monômeros ao polímero que está crescendo, freqüentemente por um processo em que intervêm radicais. Esta polimerização resulta no rápido crescimento das cadeias de um determinado polímero para cada monômero ativado. Entre os exemplos citam-se as polimerizações por adição do eteno, do metacrilato de metila e do estireno, como em

$$\text{—}CH_2CHX\cdot + CH_2\text{=}CHX \longrightarrow \text{—}CH_2CHXCH_2CHX\cdot$$

a que se seguem outras reações. O aspecto central da cinética (que é resumido na *Justificativa* seguinte) é o de a velocidade de polimerização ser proporcional à raiz quadrada da concentração do iniciador:

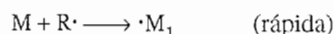
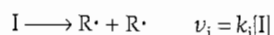
$$v = k[\mathrm{I}]^{1/2}[\mathrm{M}] \qquad (26.9)$$

JUSTIFICATIVA 26.1

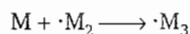
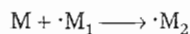
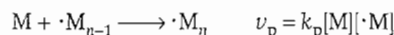
Há três tipos básicos de reação elementar no processo de polimerização em cadeia:

(a) Iniciação:

$$\mathrm{I} \longrightarrow \mathrm{R}\cdot + \mathrm{R}\cdot \qquad v_i = k_i[\mathrm{I}]$$

$$\mathrm{M} + \mathrm{R}\cdot \longrightarrow \cdot\mathrm{M}_1 \qquad \text{(rápida)}$$

em que I é o indicador, R· os radicais que I forma e $\cdot M_1$ um radical do monômero. Vimos uma reação em que há produção de radical, mas em algumas polimerizações a etapa de iniciação leva à formação de um propagador da cadeia de caráter iônico. A etapa determinante da velocidade é a da formação dos radicais R· pela homólise do iniciador, e a velocidade de iniciação é a mencionada para v_i nas equações anteriores.

(b) Propagação:

$$\mathrm{M} + \cdot\mathrm{M}_1 \longrightarrow \cdot\mathrm{M}_2$$
$$\mathrm{M} + \cdot\mathrm{M}_2 \longrightarrow \cdot\mathrm{M}_3$$
$$\vdots$$
$$\mathrm{M} + \cdot\mathrm{M}_{n-1} \longrightarrow \cdot\mathrm{M}_n \qquad v_p = k_p[\mathrm{M}][\cdot\mathrm{M}]$$

Se admitirmos que a velocidade de propagação é independente do comprimento da cadeia para cadeias suficientemente longas, podemos utilizar apenas a equação dada anteriormente para descrever o processo de propagação. Assim, para cadeias suficientemente longas, a velocidade de propagação é igual à velocidade global de polimerização.

Como esta cadeia de reações se propaga rapidamente, a velocidade de crescimento da concentração dos radicais formados nesta seqüência de etapas é igual à velocidade

da etapa de iniciação, que é a determinante da velocidade. Vem então que

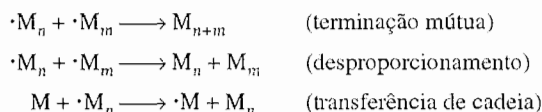
$$\left(\frac{d[\cdot M]}{dt}\right)_{\text{produção}} = 2fk_i[I] \quad (26.10)$$

em que f é a fração de radicais R· bem-sucedidos em iniciar uma cadeia.

(c) Terminação:

$$\cdot M_n + \cdot M_m \longrightarrow M_{n+m} \quad \text{(terminação mútua)}$$

$$\cdot M_n + \cdot M_m \longrightarrow M_n + M_m \quad \text{(desproporcionamento)}$$

$$M + \cdot M_n \longrightarrow \cdot M + M_n \quad \text{(transferência de cadeia)}$$

Na **terminação mútua**, duas cadeias de radicais se combinam. Na terminação por **desproporcionamento**, há transferência de um átomo de H de uma cadeia para outra, o que corresponde a uma oxidação de um doador e a uma redução de um aceptor. Na **transferência de cadeia**, uma cadeia inicia nova cadeia às custas de uma outra que estava em crescimento.

Vamos supor que somente ocorra a terminação mútua. Se admitirmos que a velocidade de terminação é independente do comprimento da cadeia, a lei da cinética da terminação é

$$v_t = k_t[\cdot M]^2$$

e a velocidade da alteração dos radicais, por este processo, é

$$\left(\frac{d[\cdot M]}{dt}\right)_{\text{terminação}} = -2k_t[\cdot M]^2$$

Aplicando a aproximação do estado permanente obtemos:

$$\frac{d[\cdot M]}{dt} = 2fk_i[I] - 2k_t[\cdot M]^2 = 0$$

A concentração dos radicais da cadeia, no estado permanente, é

$$[\cdot M] = \left(\frac{fk_i}{k_t}\right)^{1/2}[I]^{1/2} \quad (26.11)$$

Uma vez que a velocidade de propagação das cadeias é o negativo da velocidade de consumo do monômero, podemos escrever $v_p = -d[M]/dt$ e

$$v_p = k_p[\cdot M][M] = k_p\left(\frac{fk_i}{k_t}\right)^{1/2}[I]^{1/2}[M] \quad (26.12)$$

Esta é a velocidade de polimerização, que tem a forma da Eq. 26.9.

O **comprimento cinético da cadeia**, ν, é a razão entre o número de unidades do monômero que são consumidas por centro ativo produzido na etapa de iniciação:

$$\nu = \frac{\text{número de unidades de monômero consumidas}}{\text{número de centros ativos produzidos}} \quad (26.13)$$

O comprimento cinético da cadeia pode ser expresso em termos das expressões de velocidade apresentadas na *Justificativa 26.1*. Para tanto, verificamos que os monômeros são consumidos na velocidade em que as cadeias se propagam. Assim,

$$\nu = \frac{\text{velocidade de propagação das cadeias}}{\text{velocidade de produção de radicais}}$$

Utilizando-se a aproximação do estado permanente, igualamos a velocidade de produção de radicais à velocidade de terminação. Assim, podemos escrever a expressão para o comprimento cinético da cadeia como

$$\nu = \frac{k_p[\cdot M][M]}{2k_t[M\cdot]^2} = \frac{k_p[M]}{2k_t[\cdot M]}$$

Quando se entra nesta equação com a concentração do radical no estado permanente, Eq. 26.11, chegamos a

$$\nu = k[M][I]^{-1/2} \qquad k = \tfrac{1}{2}k_p(fk_ik_t)^{-1/2} \quad (26.14)$$

Considere um polímero produzido por um mecanismo de cadeia com terminação mútua. Neste caso, o número médio de monômeros numa molécula de polímero, $\langle n \rangle$, produzida pela reação é a soma dos números nas duas cadeias poliméricas. Em cada uma, o número médio é ν. Portanto,

$$\langle n \rangle = 2\nu = 2k[M][I]^{-1/2} \quad (26.15)$$

onde k é dado pela Eq. 26.14. Vemos então que, quanto mais lenta for a iniciação da cadeia (isto é, quanto menor for a concentração do iniciador e quanto menor for a constante de velocidade da iniciação), maior será o comprimento cinético da cadeia e maior a massa molar do polímero. Algumas das conseqüências das massas molares de polímeros foram discutidas no Cap. 22. Veremos agora como podemos ter controle cinético sobre elas.

CATÁLISE HOMOGÊNEA

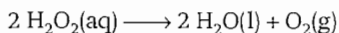
Um **catalisador** é uma substância que acelera uma reação, mas não sofre, no processo, modificação da sua natureza química. A sua função é a de diminuir a energia da ativação da reação, oferecendo uma via reacional que evita a etapa lenta, determinante da velocidade, da reação sem catalisador (Fig. 26.8). Os catalisadores podem ser muito eficientes. Por exemplo, a energia de ativação da decomposição do peróxido de hidrogênio em solução é 76 kJ mol^{-1}, e a reação é lenta na temperatura ambiente. Com a adição de um pouco de íon iodeto ao sistema, a energia de ativação cai para 57 kJ mol^{-1} e a constante de velocidade aumenta por um fator de 2000. As **enzimas**, catalisadores biológicos, são muito específicas e proporcionam efeitos notáveis nas reações que controlam. Por exemplo, a enzima catalase reduz a energia de ativação para a decomposição do peróxido de hidrogênio a 8 kJ mol^{-1}, acelerando a reação por um fator de 10^{15} a 298 K.

Fig. 26.8 Um catalisador oferece uma via reacional com menor energia de ativação. Como resultado, há um aumento na velocidade de formação dos produtos.

Um **catalisador homogêneo** é aquele que está na mesma fase da mistura reacional. Por exemplo, a decomposição do peróxido de hidrogênio em solução aquosa é catalisada por íons brometo e pela catalase (Seções 26.5 e 26.6). Um **catalisador heterogêneo** está numa fase diferente da do sistema reacional. A hidrogenação do eteno a etano, por exemplo, é uma reação em fase gasosa acelerada pela presença de um catalisador sólido, como o paládio, a platina ou o níquel. O metal fornece uma superfície sobre a qual os reagentes se ligam; estas ligações facilitam os encontros entre os reagentes e aumentam a velocidade da reação. Veremos a catálise heterogênea no Cap. 28. Neste capítulo estudaremos somente a catálise homogênea.

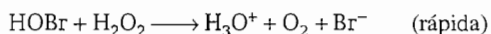
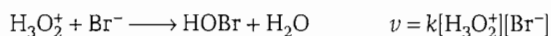
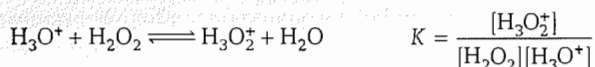
26.5 CARACTERÍSTICAS DA CATÁLISE HOMOGÊNEA

Pode-se ter uma idéia geral sobre o modo de operação de um catalisador homogêneo pelo exame da decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada pelo íon brometo:

$$2\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

Acredita-se que a reação ocorra com o seguinte mecanismo de pré-equilíbrio:[1]

$$H_3O^+ + H_2O_2 \rightleftharpoons H_3O_2^+ + H_2O \qquad K = \frac{[H_3O_2^+]}{[H_2O_2][H_3O^+]}$$

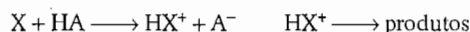
$$H_3O_2^+ + Br^- \longrightarrow HOBr + H_2O \qquad v = k[H_3O_2^+][Br^-]$$

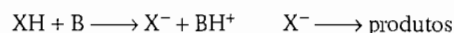
$$HOBr + H_2O_2 \longrightarrow H_3O^+ + O_2 + Br^- \qquad \text{(rápida)}$$

Como a segunda etapa é a determinante da velocidade, consegue-se a lei da cinética da reação igualando a velocidade global à velocidade desta etapa, aproveitando-se a constante de equilíbrio para ter a concentração da $H_3O_2^+$ em termos dos reagentes. O resultado é

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_{ef}[H_2O_2][H_3O^+][Br^-]$$

onde $k_{ef} = kK$. Esta equação é compatível com a dependência que se observa entre a velocidade da reação e a concentração do íon Br^- e o pH da solução. A energia de ativação observada é a da constante de velocidade efetiva, kK.

Na **catálise ácida**, a etapa central é a da transferência de um próton para um substrato:

$$X + HA \longrightarrow HX^+ + A^- \qquad HX^+ \longrightarrow \text{produtos}$$

e este é o processo primário na solvólise de ésteres e no tautomerismo cetoenólico. Na **catálise básica**, há transferência de íon hidrogênio de um substrato para uma base:

$$XH + B \longrightarrow X^- + BH^+ \qquad X^- \longrightarrow \text{produtos}$$

É esta a etapa primária na isomerização e halogenação de compostos orgânicos e das reações de Claisen e de condensação aldólica.

[1]Na constante de equilíbrio, fazemos a atividade da H_2O igual a 1 e admitimos que as propriedades termodinâmicas das outras substâncias são ideais.

26.6 CATÁLISE ENZIMÁTICA

Enzimas são catalisadores biológicos homogêneos. Estes compostos peculiares são proteínas especiais ou ácidos nucléicos, que contêm um **sítio ativo** responsável pela ligação do **substrato**, o reagente, e pela transformação deste em produtos. Da mesma forma que para qualquer catalisador, o sítio ativo retorna para o seu estado original depois que os produtos são liberados. A estrutura do sítio ativo é específica à reação que a enzima catalisa. Por exemplo, os sítios ativos das catalases têm íons de metais *d* para a ligação do substrato e para as reações de transferência de elétrons que levam à decomposição da H_2O_2.

Reações catalisadas por enzimas podem ser inibidas por moléculas que interferem na formação de produtos. Muitas drogas utilizadas no tratamento de doenças funcionam por inibição enzimática. Uma importante estratégia no tratamento da síndrome da imunodeficiência adquirida (AIDS) envolve a administração permanente de um inibidor de protease desenhado especialmente para esta finalidade. A droga inibe uma enzima-chave na formação do envelope protéico que envolve o material genético do vírus da imunodeficiência humana (HIV). Sem o envelope formado adequadamente, o HIV não pode se replicar no organismo hospedeiro.

Fig. 26.9 Variação da velocidade de uma reação catalisada por enzima com a concentração do substrato. A aproximação de uma velocidade máxima, $v_{máx}$, para altas concentrações do substrato é explicada pelo mecanismo de Michaelis-Menten.

(a) O mecanismo de Michaelis-Menten da catálise enzimática

Os estudos experimentais da cinética enzimática são realizados acompanhando-se a velocidade inicial de formação de produtos numa solução, na qual a enzima está presente numa concentração muito baixa. As enzimas são catalisadores tão eficientes que uma aceleração significativa na velocidade de uma reação é obtida mesmo para concentrações três ordens de grandeza menores que as do substrato.

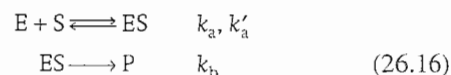
As características principais de muitas reações catalisadas por enzimas são as que se seguem:

1 Para uma dada concentração inicial do substrato, $[S]_0$, a velocidade inicial da formação do produto é proporcional à concentração total da enzima, $[E]_0$.

2 Para um dado valor de $[E]_0$ e baixos valores de $[S]_0$, a velocidade de formação do produto é proporcional a $[S]_0$.

3 Para um dado valor de $[E]_0$ e altos valores de $[S]_0$, a velocidade de formação do produto é independente de $[S]_0$, atingindo um valor máximo, a **velocidade máxima**, $v_{máx}$.

O **mecanismo de Michaelis-Menten** explica estes fatos (Fig. 26.9). Segundo este mecanismo, um complexo enzima-substrato é formado na primeira etapa. Então, o substrato é liberado sem alterações, ou modificado, para formar produtos:

$$\mathrm{E + S \rightleftharpoons ES} \qquad k_a, k'_a$$
$$\mathrm{ES \longrightarrow P} \qquad k_b \tag{26.16}$$

A velocidade de formação do produto segundo este mecanismo é

$$v = k_b[\mathrm{ES}] \tag{26.17}$$

Podemos obter a concentração do complexo enzima-substrato mediante a aproximação do estado permanente:[2]

$$\frac{d[\mathrm{ES}]}{dt} = k_a[\mathrm{E}][\mathrm{S}] - k'_a[\mathrm{ES}] - k_b[\mathrm{ES}] = 0$$

Segue então que

$$[\mathrm{ES}] = \left(\frac{k_a}{k'_a + k_b}\right)[\mathrm{E}][\mathrm{S}] \tag{26.18}$$

onde [E] e [S] são as concentrações da enzima e do substrato *livres*, respectivamente. Para exprimir a lei de velocidade em termos das concentrações da enzima e do substrato adicionado, observamos que $[E]_0 = [E] + [ES]$. Além disso, como o substrato está geralmente em grande excesso em relação à enzima, a concentração do substrato livre é apro-

[2]Na sua formulação original, Michaelis e Menten admitiram que a etapa inicial era um pré-equilíbrio. O tratamento pela aproximação do estado permanente foi sugerido posteriormente por G.E. Briggs e J.B.S. Haldane.

ximadamente igual à concentração inicial do substrato, $[S] \approx [S]_0$. Assim, segue que

$$[ES] = \frac{[E]_0}{1 + \left(\frac{k_a' + k_b}{k_a}\right)\frac{1}{[S]_0}}$$

Substituindo-se este resultado na Eq. 26.17, obtém-se a **equação de Michaelis-Menten** para a velocidade de uma reação catalisada por uma enzima:

$$v = \frac{k_b[E]_0}{1 + \left(\frac{k_a' + k_b}{k_a}\right)\frac{1}{[S]_0}} \qquad (26.19)$$

A constante $(k_a' + k_b)/k_a$, característica de uma dada enzima atuando sobre um substrato, é a **constante de Michaelis**, representada por K_M. Pela Eq. 26.18, é possível exprimir a constante de Michaelis como $K_M = [E][S]/[ES]$. Assim, vemos que K_M tem unidade de concentração.

A Eq. 26.19 mostra, em acordo com as observações experimentais, que:

1 Quando $[S]_0 << K_M$, a velocidade é proporcional a $[S]_0$:

$$v = \frac{k_a k_b}{k_a' + k_b}[S]_0[E]_0 \qquad (26.20a)$$

2 Quando $[S]_0 >> K_M$, a velocidade atinge o valor máximo e é independente de $[S]_0$:

$$v = v_{máx} = k_b[E]_0 \qquad (26.20b)$$

A substituição das definições de K_M e de $v_{máx}$ na eq. 26.19 leva a

$$v = \frac{v_{máx}}{1 + K_M/[S]_0} \qquad (26.21)$$

Podemos reescrever esta expressão numa forma mais adequada à análise dos dados experimentais por regressão linear:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{máx}} + \left(\frac{K_M}{v_{máx}}\right)\frac{1}{[S]_0} \qquad (26.22)$$

Um **gráfico de Lineweaver-Burk** é um gráfico de $1/v$ contra $1/[S]_0$. Segundo a Eq. 26.22, este gráfico deve ser o de uma reta com coeficiente angular $K_M/v_{máx}$, interseção no eixo y em $1/v_{máx}$ e no eixo x em $-1/K_M$ (Fig. 26.10). O valor de k_b é então calculado a partir da interseção com o eixo y e da Eq. 26.20b. Entretanto, o gráfico não fornece os valores das constantes individuais k_a e k_a' que aparecem na expressão de K_M. A técnica do escoamento suspenso descrita na Seção 25.1b pode produzir os dados adicionais necessários, pois podemos obter a velocidade de formação do complexo enzima-substrato acompanhando a concentração após a mistura da enzima com o substrato. Este procedimento dá o valor de k_a; o valor de k_a' pode ser então obtido combinando-se esse resultado com os valores de k_b e de K_M.

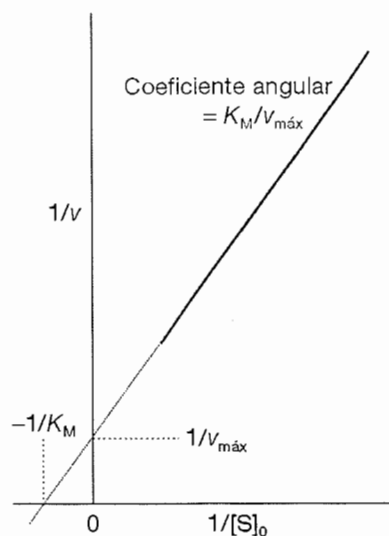



Fig. 26.10 Gráfico de Lineweaver-Burk para a análise de uma reação catalisada por enzima que ocorre pelo mecanismo de Michaelis-Menten. Assinalam-se os significados do coeficiente angular e da ordenada à origem.

(b) A eficiência catalítica das enzimas

A **velocidade específica máxima** ou **constante catalítica** de uma enzima, k_{cat}, é o número de ciclos catalíticos realizados pelo sítio ativo num dado tempo dividido por este intervalo de tempo. Esta grandeza tem unidades de uma constante de primeira ordem e é numericamente equivalente a k_b para o mecanismo de Michaelis-Menten. k_b é a constante de velocidade de liberação do produto a partir do complexo enzima-substrato. Da identificação de k_{cat} com k_b e da Eq. 26.20b, tem-se que

$$k_{cat} = k_b = \frac{v_{máx}}{[E]_0} \qquad (26.23)$$

A **eficiência catalítica**, ε (épsilon), de uma enzima é a razão k_{cat}/K_M. Quanto maior o valor de ε, mais eficiente é a enzima. Podemos imaginar a atividade catalítica como sendo a constante de velocidade da reação enzimática. De $K_M = (k_a' + k_b)/k_a$ e da Eq. 26.23, temos que

$$\varepsilon = \frac{k_{cat}}{K_M} = \frac{k_a k_b}{k_a' + k_b} \qquad (26.24)$$

A eficiência atinge o valor máximo, k_a, quando $k_b >> k_a'$. Sendo k_a a constante de velocidade de formação de um complexo a partir de duas espécies que se difundem livremente

em solução, a eficiência máxima está relacionada à velocidade máxima de difusão de E e de S em solução. Este limite (a ser discutido com mais detalhes na Seção 27.2) leva a constantes de velocidade da ordem de 10^8-10^9 L mol^{-1} s^{-1} para enzimas à temperatura ambiente. A enzima catalase tem $\varepsilon = 4{,}0 \times 10^8$ L mol^{-1} s^{-1} e diz-se que atingiu a "perfeição catalítica".

O site deste livro contém conexões com bancos de dados de enzimas.

Exemplo 26.3
Determinação da eficiência catalítica de uma enzima

A enzima anidrase carbônica catalisa a hidratação do CO_2 nas células vermelhas do sangue para produzir íon bicarbonato:

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow HCO_3^- + H^+$$

Os seguintes dados foram obtidos para a reação em pH = 7,1, a 273,5 K e com uma concentração da enzima de 2,3 nmol L^{-1}:

$[CO_2]$/mmol L^{-1}	1,25	2,5	5,0	20,0
velocidade/(mol L^{-1} s^{-1})	$2{,}78 \times 10^{-5}$	$5{,}00 \times 10^{-5}$	$8{,}33 \times 10^{-5}$	$1{,}67 \times 10^{-4}$

Determine a eficiência catalítica da anidrase carbônica, a 273,5 K.

Método Prepara-se um gráfico de Lineweaver-Burk e determina-se o valor de K_M e $v_{máx}$ graficamente ou com regressão linear. Sabendo-se a concentração da enzima, calcula-se k_{cat} pela Eq. 26.23 e a eficiência catalítica pela Eq. 26.24.

Resposta A Fig. 26.11 mostra o gráfico de Lineweaver-Burk para os dados. O coeficiente angular é 40 s e a interseção com o eixo y é $4{,}0 \times 10^3$ L mol^{-1} s. Logo,

$$v_{máx} = \frac{1}{4{,}0 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}\text{ s}} = 2{,}5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

$$K_M = (2{,}5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}) \times (40 \text{ s}) = 1{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$k_{cat} = \frac{2{,}5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}}{2{,}3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}} = 1{,}1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$\varepsilon = \frac{k_{cat}}{K_M} = \frac{1{,}1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}}{1{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}} = 1{,}1 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

Exercício proposto 26.3
Calcule a concentração de substrato necessária para diminuir a velocidade em 50% de $v_{máx}$. Observe que sua

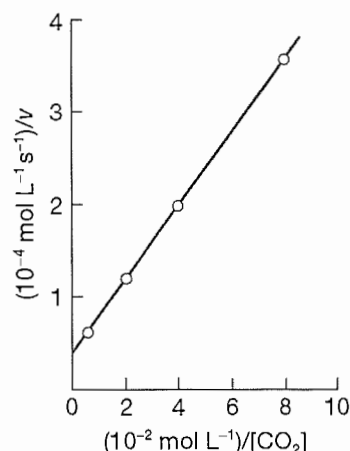



Fig. 26.11 Gráfico de Lineweaver-Burk para os dados do Exemplo 26.3.

Exercício proposto 26.3 *(continuação)*
resposta é igual a K_M. Este é um resultado geral para o mecanismo de Michaelis-Menten.
$[1{,}0 \times 10^{-2}$ mol L$^{-1}]$

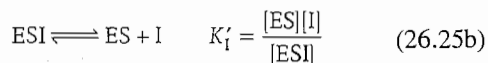
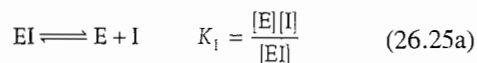
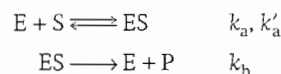
(c) Mecanismos de inibição enzimática

Um inibidor, I, diminui a velocidade de formação do produto ligando-se à enzima, ao complexo ES ou a ambos simultaneamente. O esquema cinético mais geral para a inibição enzimática é:

$$E + S \rightleftharpoons ES \qquad k_a, k_a'$$

$$ES \longrightarrow E + P \qquad k_b$$

$$EI \rightleftharpoons E + I \qquad K_I = \frac{[E][I]}{[EI]} \qquad (26.25a)$$

$$ESI \rightleftharpoons ES + I \qquad K_I' = \frac{[ES][I]}{[ESI]} \qquad (26.25b)$$

Quanto menores os valores de K_I e k_I', mais eficientes são os inibidores. A velocidade de formação do produto é dada então pela Eq. 26.17 descrita acima, uma vez que apenas ES leva ao produto. Como mostrado na *Justificativa* a seguir, a velocidade da reação na presença de um inibidor é

$$v = \frac{v_{máx}}{\alpha' + \alpha K_M/[S]_0} \qquad (26.26)$$

onde $\alpha = 1 + [I]/k_I$ e $\alpha' = 1 + [I]/k_I'$. Esta equação é muito semelhante à de Michaelis-Menten para a enzima não inibida (Eq. 26.21) e também pode ser tratada por um gráfico de Lineweaver-Burk:

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha'}{v_{máx}} + \left(\frac{\alpha K_M}{v_{máx}}\right)\frac{1}{[S]_0} \qquad (26.27)$$

JUSTIFICATIVA 26.2

Pelo balanço de massa, a concentração total da enzima é

$$[E]_0 = [E] + [EI] + [ES] + [ESI]$$

Usando-se as Eqs. 26.25a e 26.25b e as definições

$$\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_I} \quad \text{e} \quad \alpha' = 1 + \frac{[I]}{K_I'}$$

obtém-se que

$$[E]_0 = [E]\alpha + [ES]\alpha'$$

Sendo $K_M = [E][S]/[ES]$ e admitindo-se que $[S] = [S]_0$, podemos escrever

$$[E]_0 = \frac{K_M[ES]}{[S]_0}\alpha + [ES]\alpha' = [ES]\left(\frac{\alpha K_M}{[S]_0} + \alpha'\right)$$

A expressão para a velocidade de formação do produto será:

$$v = k_b[ES] = \frac{k_b[E]_0}{\dfrac{\alpha K_M}{[S]_0} + \alpha'}$$

que, após pequena manipulação, leva à Eq. 26.26.

Existem três formas principais de inibição, que levam a comportamentos cinéticos bem diversos (Fig. 26.12). Na **inibição competitiva**, o inibidor se liga apenas ao sítio ativo da enzima, impedindo a ligação do substrato. Esta condição corresponde a $\alpha > 1$ e $\alpha' = 1$ (pois ESI não se forma). O coeficiente angular do gráfico de Lineweaver-Burk cresce por um fator α em relação ao coeficiente angular do gráfico dos dados da enzima não inibida ($\alpha = \alpha' = 1$). A interseção com o eixo y não se altera pela inibição competitiva. Na **inibição sem competição**, o inibidor se liga a um sítio da enzima afastado do sítio ativo, mas apenas após o substrato já estar presente. A inibição ocorre porque ESI diminui a concentração de ES, o tipo ativo do complexo. Neste caso, $\alpha = 1$ (pois EI não se forma) e $\alpha' > 1$. A interseção com o eixo y do gráfico de Lineweaver-Burk cresce por um fator α' comparado à interseção resultante dos dados da enzima não inibida, mas o coeficiente angular não se altera. Na **inibição não competitiva ou mista**, o inibidor se liga a um sítio distinto do sítio ativo e a sua presença reduz a habilidade do substrato em se ligar ao sítio ativo. A inibição ocorre em ambos os sítios de E e de ES. Esta condição corresponde a $\alpha > 1$ e $\alpha' > 1$. Tanto o coeficiente angular quanto a interseção com o eixo y do gráfico de Lineweaver-Burk aumentam pela adição do inibidor. A Fig. 26.12c mostra o caso especial em que $K_I = k_I'$ e $\alpha = \alpha'$, que leva à interseção das retas no eixo dos x.

Em qualquer caso, a eficiência da inibição pode ser obtida determinando-se K_M e $v_{máx}$ num experimento controlado, com uma enzima não inibida, e repetindo-se o experimento com uma concentração conhecida do inibidor. Do coeficiente angular e da interseção com o eixo y do gráfico de Lineweaver-Burk, para a enzima inibida (Eq. 26.27), obtém-se o tipo de inibição, os valores de α ou de α' e de K_I ou de k_I'.

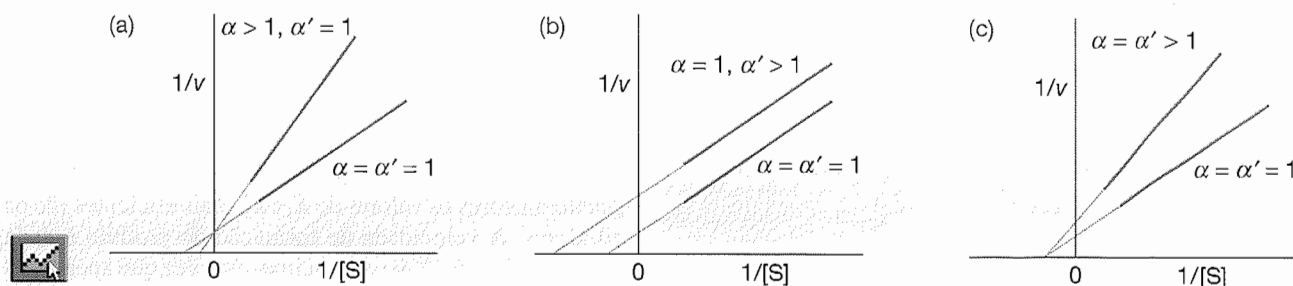



Fig. 26.12 Gráficos de Lineweaver-Burk característicos dos tipos principais de inibição enzimática: (a) inibição competitiva, (b) inibição não-competitiva e (c) inibição mista, mostrando nesta última o caso especial $\alpha = \alpha' > 1$.

REAÇÕES OSCILANTES

As concentrações de reagentes, intermediários e produtos de certas reações químicas podem variar periodicamente, tanto no espaço quanto no tempo (Fig. 26.13). Estas oscilações ocorrem na presença de um mecanismo de retroalimentação, no qual um produto aumenta ou diminui a velocidade da reação, e só podem perdurar indefinidamente se a reação ocorre em condições que a mantenham afastada do equilíbrio. Estas condições podem ser atingidas pela

adição contínua de reagentes e remoção contínua dos produtos do vaso reacional. Exemplos desses sistemas abertos são os reatores de fluxo (Seções 26.9 e 26.10) e as células biológicas. Uma célula biológica, por exemplo, é um sistema aberto que pode absorver nutrientes e excretar produtos residuais de reações catalisadas por enzimas. Assim, oscilações químicas de longa duração só podem existir se um mecanismo de retroalimentação adequado estiver presente. Isto é o que ocorre na glicólise, onde as enzimas catalisam a quebra da glicose com produção de ATP e de NADH. A retroalimentação também ocorre se uma enzima no ciclo glicolítico, como a fosfofrutoquinase, é inibida por altas concentrações de ATP e ativada pelo ADP. Durante os estágios iniciais da glicólise, quando os níveis de ATP são baixos e os de ADP altos, a enzima está ativada e a velocidade de produção de NADH é alta. À medida que a concentração do ATP, um produto da glicólise, aumenta na célula, a enzima é inibida e a velocidade de produção do NADH diminui. Após algum tempo, os níveis de ATP caem novamente e um novo ciclo começa. A Fig. 26.14 mostra como a concentração de NADH oscila nas células de levedura sob condições anaeróbicas.

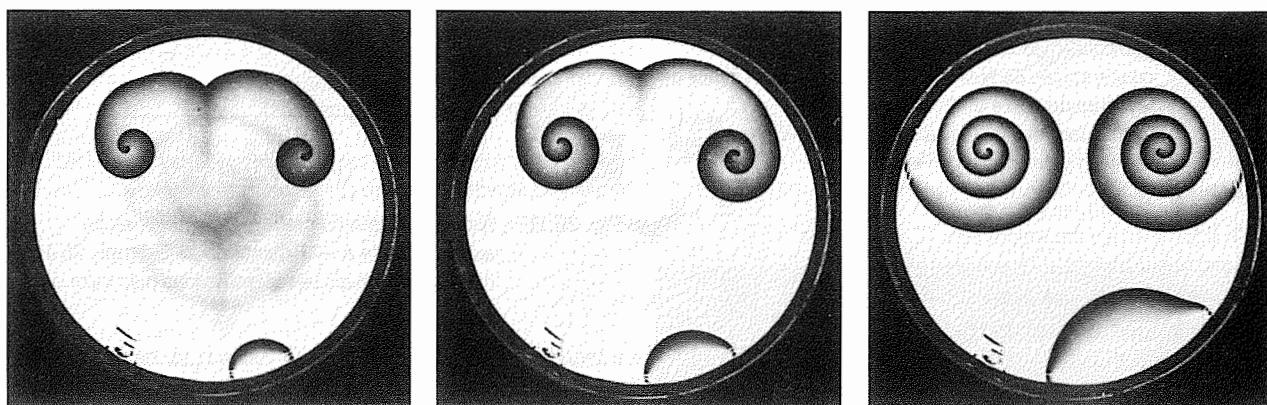



Fig. 26.13 Certas reações exibem oscilações no tempo; outras mostram variações periódicas no espaço. Esta seqüência de fotos mostra a emergência de uma figura no espaço reacional.

26.7 AUTOCATÁLISE

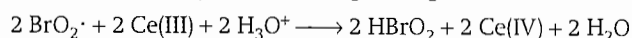
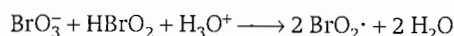
O fenômeno da **autocatálise** é o da catálise de uma reação pelos seus próprios produtos. Por exemplo, numa reação $A \rightarrow P$, se a lei de velocidade for

$$v = k[A][P] \quad (26.28)$$

a velocidade da reação é proporcional à concentração de P.[3]

Um exemplo de autocatálise é o da **reação de Belousov-Zhabotinskii** (reação de BZ), uma das primeiras reações oscilantes a serem observadas e estudadas sistematicamente. A reação ocorre numa mistura de bromato de potássio, ácido malônico e uma solução ácida de um sal de cério(IV). As duas etapas do mecanismo, que serão investigadas com mais detalhes na Seção 26.8c, indicam o papel do $HBrO_2$ como autocatalisador:

$$BrO_3^- + HBrO_2 + H_3O^+ \longrightarrow 2\ BrO_2\cdot + 2\ H_2O$$

$$2\ BrO_2\cdot + 2\ Ce(III) + 2\ H_3O^+ \longrightarrow 2\ HBrO_2 + 2\ Ce(IV) + 2\ H_2O$$

O produto $HBrO_2$ é um reagente da primeira etapa e leva a um mecanismo de retroalimentação que aumenta a velocidade de formação do $HBrO_2$.

Exemplo 26.4
Cálculo das concentrações numa reação autocatalítica

Integre a equação da velocidade da reação autocatalítica $A \rightarrow P$, Eq. 26.28.

Método A lei de velocidade é a da Eq. 26.28, com $v = -d[A]/dt$. Vale a pena fazer $[A] = [A]_0 - x$, $[P] = [P]_0 + x$ e depois ter a equação em termos de x.

Resposta Com as transformações mencionadas, a equação da cinética fica

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([P]_0 + x)$$

[3] A reação principia, pois há, em geral, outras vias de formação de pequena quantidade de P. Uma vez formada esta quantidade inicial, a reação avança pela via autocatalítica.

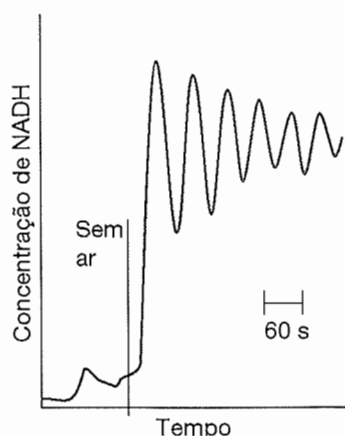



Fig. 26.14 Sob condições anaeróbicas, oscilações na concentração de NADH podem ocorrer nas células de levedura devido à inibição da enzima fosfofrutoquinase pelos altos níveis de ATP e à sua ativação pelos baixos níveis de ADP.

Fig. 26.15 A concentração do produto durante a reação autocatalisada A → P discutida no Exemplo 26.4. As curvas individuais são identificadas pelo valor de *b*.

Exemplo 26.4 *(continuação)*
A integração, utilizando frações parciais,

$$\frac{1}{([A]_0 - x)([P]_0 + x)} = \frac{1}{[A]_0 + [P]_0}\left(\frac{1}{[A]_0 - x} + \frac{1}{[P]_0 + x}\right)$$

leva a (veja também Seção 25.3C)

$$\frac{1}{[A]_0 + [P]_0}\ln\left(\frac{([P]_0 + x)[A]_0}{[P]_0([A]_0 - x)}\right) = kt$$

Esta expressão passa a

$$\frac{x}{[P]_0} = \frac{e^{at} - 1}{1 + be^{at}}$$

onde $a = ([A]_0 + [P]_0)k$ e $b = [P]_0/[A]_0$.

Exemplo 26.4 *(continuação)*
Comentário A solução está no gráfico da Fig. 26.15. A velocidade da reação é inicialmente baixa (pois o P presente tem concentração pequena), e depois é bem mais elevada (quando P e A estão presentes em concentrações razoáveis) e finalmente fica baixa (pois o reagente A vai desaparecendo).

Exercício proposto 26.4
Em que instante a velocidade da reação é máxima?
$[t_{máx} = -(1/a)\ln b]$

26.8 MECANISMOS AUTOCATALÍTICOS DE REAÇÕES OSCILANTES

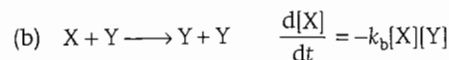
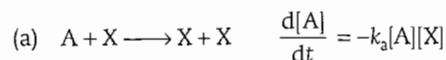
Passaremos a analisar alguns exemplos de oscilações químicas resultantes da autocatálise.

(a) O mecanismo de Lotka-Volterra

Vamos considerar uma reação autocatalítica de forma muito simples para ilustrar como se passam as oscilações. Os exemplos químicos de reações oscilantes que se conhecem até hoje têm mecanismos diferentes, como veremos. O **mecanismo Lotka-Volterra** é o seguinte:

(a) $A + X \longrightarrow X + X \qquad \frac{d[A]}{dt} = -k_a[A][X]$

(b) $X + Y \longrightarrow Y + Y \qquad \frac{d[X]}{dt} = -k_b[X][Y]$

(c) $Y \longrightarrow B \qquad \frac{d[B]}{dt} = k_c[Y]$

As duas etapas (a) e (b) são autocatalíticas. A concentração de A se mantém constante pela adição continuada do rea-

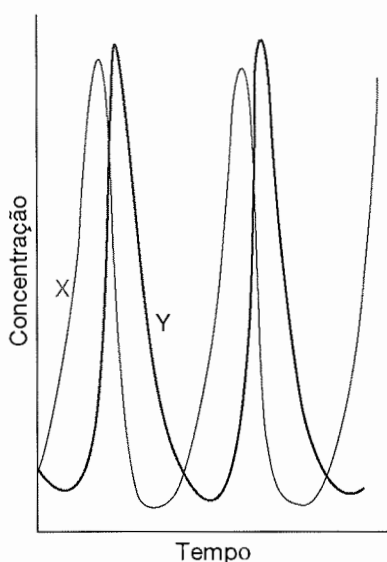



Fig. 26.16 A variação periódica dos intermediários X e Y numa reação com mecanismo de Lotka-Volterra. O sistema está num estado permanente, mas não está em equilíbrio.

Fig. 26.17 Outra maneira de representar graficamente a variação de [X] e [Y] é jogar um contra o outro. O sistema então percorre uma órbita fechada (em função do tempo). Condições iniciais diferentes levam a órbitas diferentes.

gente ao vaso da reação. O produto B não exerce papel na cinética da reação uma vez produzido, de modo que não é necessário removê-lo. Na prática, porém, é usual proceder a esta remoção. Com essas condições, as concentrações dos intermediários, [X] e [Y], são variáveis. Veja que estamos admitindo **condições de estado permanente**, graças à adição de A ao reator. Esta condição de estado permanente não se confunde com a aproximação de estado permanente que admitimos em muitas ocasiões anteriores. Neste caso, agora, resolvemos exatamente as equações de velocidade, nas concentrações variáveis de X e Y, mantendo [A] num valor constante arbitrário.

As equações de Lotka-Volterra podem ser resolvidas numericamente e os resultados podem ser exibidos de duas formas. Numa delas se lançam [X] e [Y] contra o tempo (Fig. 26.16). A mesma informação pode ser exibida, mais sucintamente, lançando uma concentração contra a outra (Fig. 26.17).

A variação periódica das concentrações dos intermediários pode ser explicada da seguinte maneira. Em certo instante, a quantidade de X presente é pequena, mas a reação (a) produz mais X, e esta produção autocatalisa a produção de mais X. Há então um surto de X. Porém, com a formação de X, a reação (b) principia a avançar. Inicialmente é lenta, pois [Y] é pequena, mas a autocatálise leva a um surto de Y. Ora, este surto remove X do sistema reacional e então a reação (a) alentece e a produção de X diminui. Como o X disponível é pouco, a reação (b) também alentece. Como a quantidade de Y disponível diminui, e a remoção de X também, há as condições de se ter um novo surto de X e assim por diante.

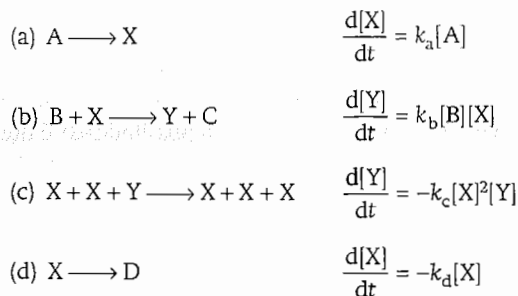
(b) O bruxelador

Outro interessante conjunto de equações é o **bruxelador**:[4]

(a) $A \longrightarrow X$ $\qquad \dfrac{d[X]}{dt} = k_a[A]$

(b) $B + X \longrightarrow Y + C$ $\qquad \dfrac{d[Y]}{dt} = k_b[B][X]$

(c) $X + X + Y \longrightarrow X + X + X$ $\qquad \dfrac{d[Y]}{dt} = -k_c[X]^2[Y]$

(d) $X \longrightarrow D$ $\qquad \dfrac{d[X]}{dt} = -k_d[X]$

Como os reagentes (A e B) são mantidos em concentrações constantes, as duas variáveis são as concentrações de X e de Y. Estas duas concentrações podem ser calculadas pela resolução numérica das equações da cinética, e os resultados estão plotados na Fig. 26.18. Um aspecto interessante é o de

[4]Assim chamado por ser um oscilador imaginado pelo grupo de Ilya Prigogine, em Bruxelas.

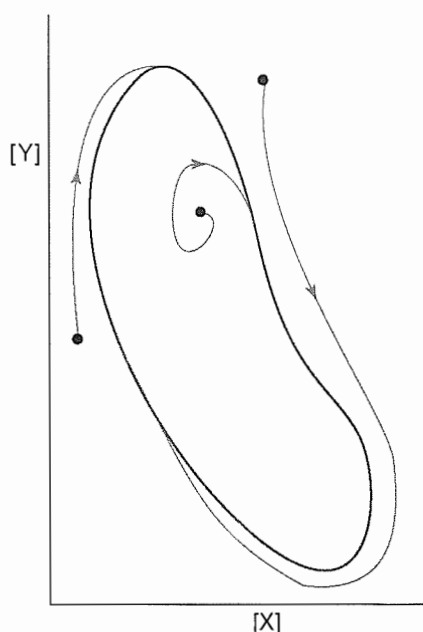



Fig. 26.18 Algumas reações oscilantes aproximam-se de uma trajetória fechada, quaisquer que sejam as condições iniciais. A trajetória fechada (a curva mais escura) é um *ciclo limite*.

que, quaisquer que sejam as concentrações iniciais de X e de Y, o sistema estabiliza-se com a mesma variação periódica das concentrações. A trajetória comum para onde o sistema migra é o **ciclo limite** e o seu período depende dos valores das constantes de velocidade. Um ciclo limite é exemplo de estrutura que os matemáticos denominam de **atrator**, pois parece atrair para si as trajetórias nas suas vizinhanças. Na química clássica, que trata de sistemas fechados de reagentes e produtos, o estado de equilíbrio é um atrator determinado pelo mínimo da energia de Gibbs a uma certa temperatura e determinada pressão. Nos sistemas abertos, em estados distantes do de equilíbrio, um ciclo limite pode operar como um atrator; se o sistema é perturbado (por um surto de reagentes, por exemplo) ele relaxa retornando ao comportamento temporal exibido pelo ciclo limite.

(c) O oregonador

O mecanismo da reação BZ foi elucidado por Richard Noyes e envolve 18 etapas elementares e 21 espécies químicas diferentes. Os aspectos principais deste mecanismo terrivelmente complicado podem ser reproduzidos pelo **oregonador**.[5] Nas reações seguintes, A simboliza o BrO_3^-, B o ácido malônico C o HBrO, D um produto, X o $HbrO_2$, Y o íon Br^- e Z o Ce^{4+}:

(a) $A + Y \longrightarrow X + C$
(b) $X + Y \longrightarrow C + C$
(c) $A + X \longrightarrow X + X + Z + Z$
(d) $X + X \longrightarrow A + C$
(e) $B + Z \longrightarrow Y + D$

A concentração de H_3O^+ é omitida por ser normalmente constante devido ao tamponamento da mistura reacional. No modelo proposto, A, B, C e D têm as concentrações constantes, graças à adição dos reagentes e remoção dos produtos. As oscilações aparecem de maneira semelhante à do bruxelador e se originam pela autocatálise na etapa (c) e pelo acoplamento das reações proporcionado pelas outras etapas.

26.9 BIESTABILIDADE

Será mostrado na *Justificativa* a seguir que certas reações químicas podem ter múltiplos estados permanentes, com composições químicas muito diversas. Esta possibilidade é ilustrada na Fig. 26.19 para uma reação hipotética com dois intermediários X e Y. As composições dos estados permanentes são indicadas pelas linhas superiores do gráfico de [Y] contra [X]. O gráfico mostra que se a concentração de Y, num certo instante, é muito alta num reator, e se houver adição de X, então é possível que diminua, como mostra a curva superior da figura. Se X estiver numa concentração elevada, e se houver adição de Y, a concentração de Y crescerá lentamente, como mostra a curva inferior da mesma figura. Em cada caso, porém, pode-se chegar a uma concentração em que haverá uma transição de uma curva para a outra (tal e qual um líquido super-resfriado se congela subitamente), indicada pelos pontos A e B. A transição ocorre porque nenhum dos estados permanentes é um estado de equilíbrio termodinâmico: estes estados estão bem afastados do equilíbrio e as concentrações de X e de Y são o resultado de os reagentes afluírem continuamente ao reator e de os produtos efluírem continuamente do reator. O comportamento descrito, para um sistema com dois estados permanentes estáveis, é conhecido como **biestabilidade**.

JUSTIFICATIVA 26.3

A possibilidade da existência de múltiplos estados estacionários é demonstrada considerando-se um processo autocatalítico hipotético num reator de fluxo:

[5]Assim denominado pois Noyes e seu grupo trabalhavam no Oregon, Estados Unidos.

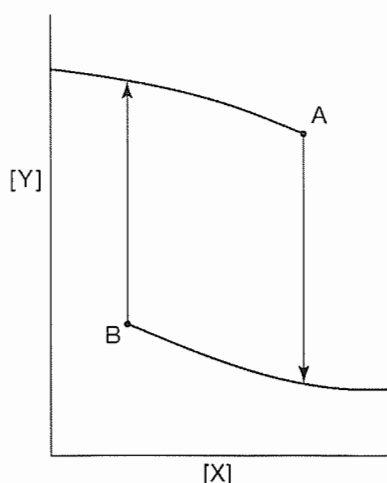
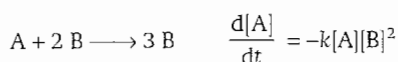



Fig. 26.19 Sistema com biestabilidade. Quando a concentração de X aumenta (pela adição do reagente ao reator), a concentração de Y diminui, seguindo a curva superior. Em A diminui bruscamente e atinge a curva inferior. Se nesta nova condição a concentração de X diminui, a de Y aumenta ao longo da curva inferior e se eleva bruscamente, até a curva de cima, atingindo o ponto B.

$$A + 2\,B \longrightarrow 3\,B \qquad \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]^2$$

A lei cinética para esta reação deve levar em consideração não apenas o evento químico (a reação entre A e B), mas também a velocidade de entrada de A e de saída de B e do A que não reagiu no reator. Seja $[A]_0$ a concentração inicial de A na entrada do reator e k_0 a constante de velocidade para o fluxo do reagente (igual ao inverso do tempo que A permanece no reator). Então,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]^2 + k_0[A]_0 - k_0[A] \qquad (26.29)$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação corresponde à reação química, o segundo à velocidade do fluxo para o reator e o terceiro à velocidade de remoção, do reator, do A que não reagiu.

A aplicação da aproximação do estado permanente à Eq. 26.29 e a substituição da expressão do balanço de massa $[B] = [A]_0 - [A]$ leva, após pequena manipulação, a:

$$([A]_0 - [A])\{k_0 - k[A]([A]_0 - [A])\} = 0$$

As raízes desta equação são as concentrações de estado permanente de A, representadas por $[A]_{ep}$. Sendo a equação cúbica na [A], ela tem raízes múltiplas, indicando a possibilidade da coexistência de estados permanentes no sistema. Devemos, porém, nos certificarmos de que os valores obtidos de $[A]_{ep}$ tenham sentido físico.

A primeira raiz é $[A]_{ep} = [A]_0$, o estado que não reagiu. Determinamos as demais raízes fazendo $k_0 - k[A]([A]_0 - [A]) = 0$. Segue que

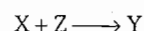
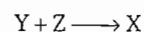
$$k[A]^2 - k[A]_0[A] + k_0 = 0$$

As raízes desta equação são

$$[A]_{ep} = \tfrac{1}{2}[A]_0 \pm \frac{(k[A]_0^2 - 4k_0)^{1/2}}{2k^{1/2}}$$

As raízes terão significado físico se forem reais e positivas, o que é garantido se $k[A]_0^2 > 4k_0$. Neste caso, o sistema apresenta três estados estacionários se a velocidade inicial da reação é superior à de fluxo do reator. Assim, muitas reações autocatalíticas que ocorrem em reatores de fluxo podem ter múltiplos estados estacionários.

A Fig. 26.19 não descreve uma oscilação porque não há um mecanismo de retroalimentação que possa provocar, por exemplo, uma diminuição da concentração de X até o valor do ponto B pela transição no ponto A. Imaginemos agora o que acontecerá quando houver interferência de um terceiro tipo de intermediário, Z. Admitamos que Z reaja com X e com Y:

$$Y + Z \longrightarrow X$$
$$X + Z \longrightarrow Y$$

Na ausência de Z, os fluxos de materiais podem corresponder aos estados estáveis da curva superior da Fig. 26.20.

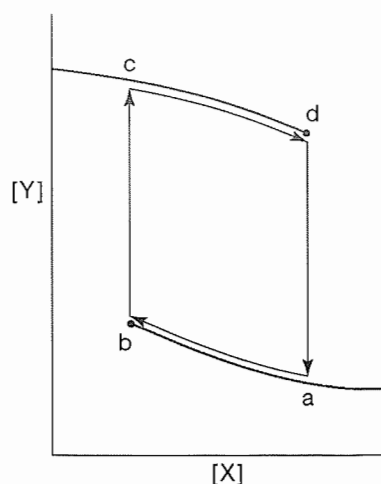



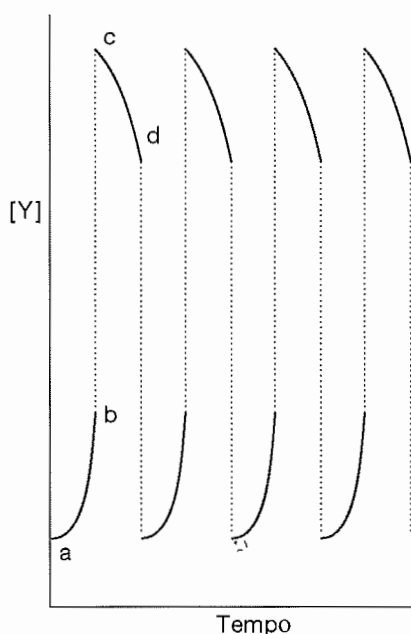
Fig. 26.20 É possível que oscilações se instalem num sistema biestável pela ação de uma terceira substância Z que reage com X para dar Y e com Y para dar X. O sistema, então, passa periodicamente da curva de cima para a de baixo e vice-versa.

Porém, como Z reage com Y para dar X, o estado do sistema se desloca ao longo da curva (para a direita, quando Y diminui e X aumenta) até que haja a súbita transição para a curva inferior. Depois, Z reage com X e produz Y, o que significa deslocamento da composição para a esquerda, sobre a curva inferior. Chega-se, porém, a um ponto em que a concentração de X diminuiu tanto e a de Y cresceu tanto que há uma súbita transição para a curva superior. O processo então se repete. A passagem de um estado estável para outro se manifesta por súbito surto de concentração de uma espécie ou por um súbito desaparecimento de outra espécie (Fig. 26.21). Assim, a presença de um retroalimentador químico pode levar um sistema biestável a se tornar oscilante.

Fig. 26.21 A passagem de um para outro ramo da curva de estados de um sistema biestável aparece para o observador como surtos ou desaparecimentos periódicos de um participante da reação.

26.10 O CAOS NA QUÍMICA

Verificou-se que, para certos sistemas, as soluções das leis de velocidade não podem ser usadas para se prever a composição do sistema a partir da composição inicial. Em lugar de a reação exibir um comportamento oscilatório periódico, as concentrações explodem em oscilações caóticas, e as concentrações dos intermediários exibem variações de amplitude e de freqüências imprevisíveis (Fig. 26.22). Este comportamento é, literalmente, questão de vida ou morte. Por exemplo, se os batimentos cardíacos forem caóticos (o fenômeno da fibrilação), é possível que o organismo morra. Este tipo de caos, que provém de equações diferenciais não-lineares bem definidas (às vezes bastante simples), é o **caos determinístico**, pois o comportamento das soluções é previsível, mas infinitamente sensível às condições iniciais.

Há diversas maneiras de lançar um sistema reacional num regime caótico. Por exemplo, em certos sistemas, a variação de um parâmetro (como a vazão no reator, ou a velocidade de agitação) pode provocar duplicações sucessivas do período do ciclo limite (Fig. 26.23). Quando há esta **duplicação de período**, o sistema deve percorrer duas vezes o ciclo antes de se restabelecer o par inicial de concentrações. Depois, com a continuação da modificação do parâmetro, pode haver nova duplicação, e o período duplica mais uma vez. O ciclo limite é percorrido então quatro vezes antes de se repetir. À medida que o período se duplica, a periodicidade do

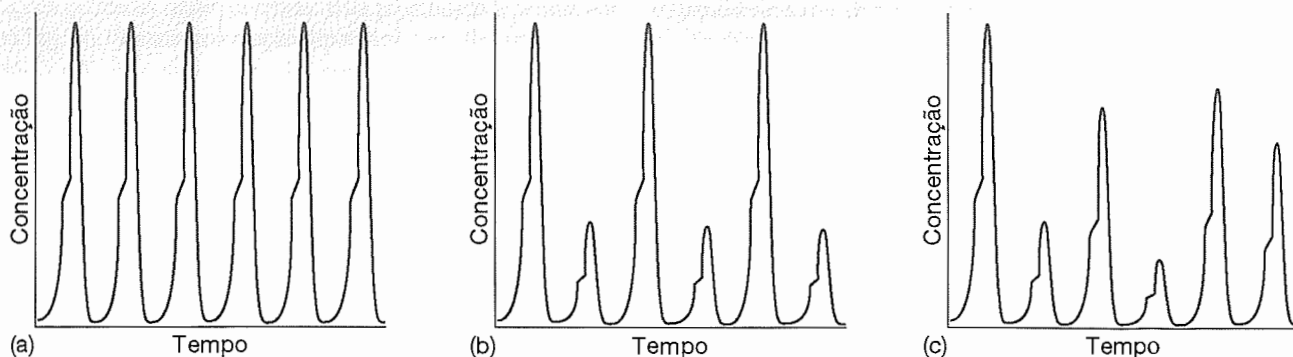



Fig. 26.22 Instalação do caos em virtude da duplicação de período. (a) Oscilação em estado permanente. (b) Oscilações depois de uma duplicação do período. (c) Regime caótico depois de muitas duplicações do período.

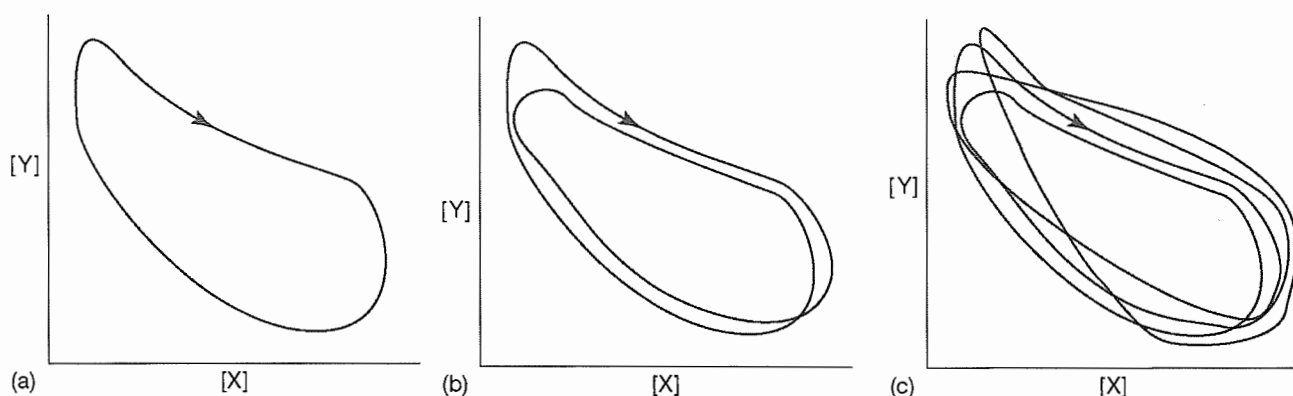



Fig. 26.23 Trajetórias sucessivas no espaço das concentrações. (a) Antes da duplicação do período. (b) Depois de uma duplicação do período. (c) Depois de diversas duplicações do período.

movimento fica menos aparente e, finalmente, parece que se instalam flutuações caóticas. A trajetória do sistema é então muito complicada e pode ser a de uma curva que nem se repete, nem se cruza. Temos então um **atrator estranho** (Fig. 26.24).

Fig. 26.24 Representação de um atrator estranho de sistema químico que exibe comportamento caótico.

Deve-se ressaltar que a denominação caos tem elementos enganadores. De fato, as condições sob as quais certos sistemas de equações diferenciais não-lineares exibem a duplicação de períodos podem ser especificadas exatamente, e o avanço nos ciclos de duplicação tem regularidade que é comum a muitas classes de sistemas. Se for possível especificar exatamente a composição, é possível prever exatamente a composição num instante posterior. A incapacidade de prevermos com exatidão a composição de um sistema, num regime caótico, provém da incapacidade de determinarmos exatamente as condições iniciais, ou de determinarmos exatamente a composição num instante posterior, também exatamente determinado. Nestas circunstâncias, a imprevisibilidade dos sistemas caóticos não está na formulação ou na resolução das equações diferenciais que descrevem os processos cinéticos. É fruto da nossa incapacidade de relacionar essas soluções aos sistemas reais em virtude da imprecisão intrínseca das observações experimentais.

FOTOQUÍMICA

Muitas reações se iniciam pela absorção de luz mediante um dos processos descritos na Seção 17.2. Os mais importantes processos fotoquímicos são os que absorvem a energia radiante do Sol. Algumas destas reações levam ao aquecimento da atmosfera durante o dia, graças à absorção de radiação ultravioleta (Boxe 26.1). Entre outros processos está o da absorção da luz visível durante a fotossíntese (Boxe 10.1). Sem os processos fotoquímicos, o mundo seria simplesmente uma rocha quente, estéril. A Tabela 26.1 resume os processos que podem ser desencadeados por uma excitação fotoquímica.

TABELA 26.1 Exemplos de processos fotoquímicos

Processo	Forma geral	Exemplo	
Ionização:	$A^* \longrightarrow A^+ + e^-$	$NO^* \longrightarrow NO^+ + e^-$	($\lambda = 134$ nm)
Transferência de elétrons:	$A^* + B \longrightarrow A^+ + B^-$ (ou $A^- + B^+$)	$[Ru(bpy)_3^{2+}]^* + Fe^{3+} \longrightarrow Ru(bpy)_3^{3+} + Fe^{2+}$	($\lambda = 452$ nm)
Dissociação:	$A^* \longrightarrow B + C$	$O_3^* \longrightarrow O_2 + O$	($\lambda < 1180$ nm)
	$A^* + B\text{—}C \longrightarrow A + B + C$	$Hg^* + CH_4 \longrightarrow Hg + CH_3 + H$	($\lambda = 254$ nm)
Adição:	$2\,A^* \longrightarrow B$ $A^* + B \longrightarrow AB$	2 ( )* ⟶	($\lambda = 230$ nm)
Abstração:	$A^* + B\text{—}C \longrightarrow A\text{—}B + C$	$Hg^* + H_2 \longrightarrow HgH + H$	($\lambda = 254$ nm)
Isomerização ou rearranjo:	$A^* \longrightarrow A'$		($\lambda = 380$ nm; veja o Boxe 17.1)

†O estado excitado é representado por um asterisco. Em cada exemplo, o processo fotoquímico é iniciado pela absorção de radiação cujo comprimento de onda está entre parênteses.

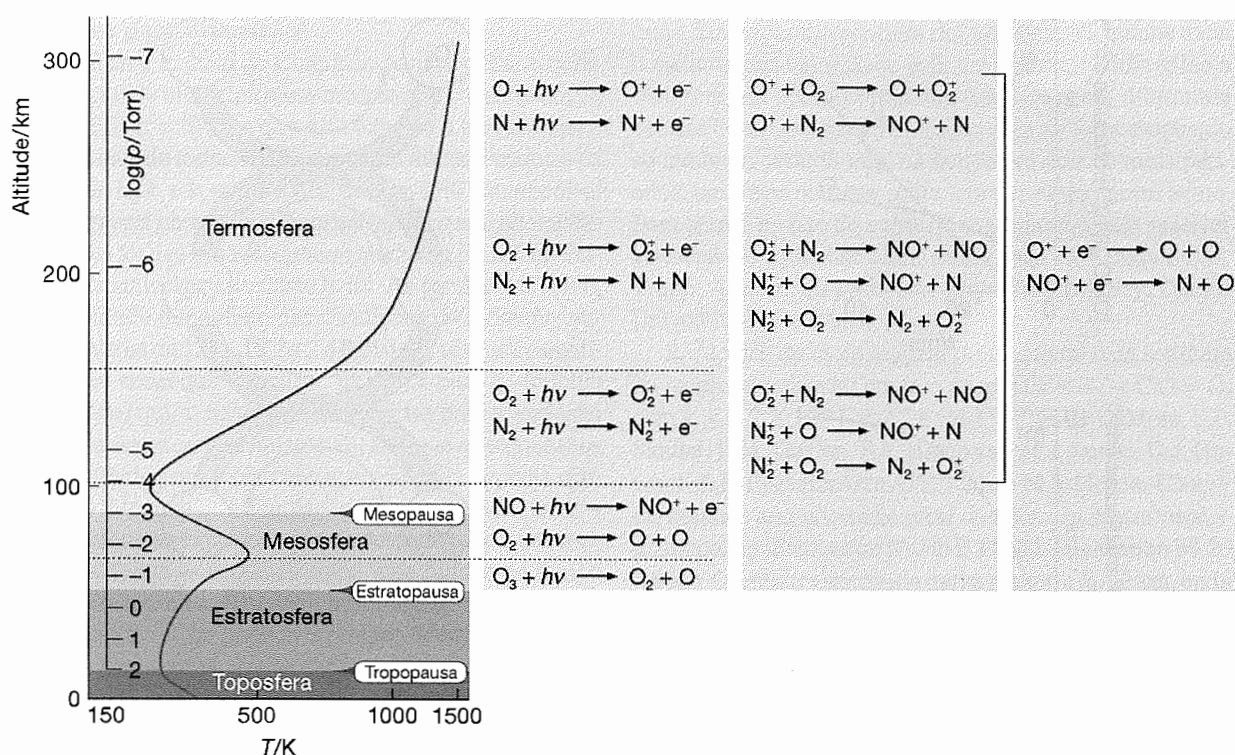
BOXE 26.1 A química do ozônio estratosférico

A atmosfera da Terra contém principalmente N_2 e O_2 gasosos, com baixas concentrações de um grande número de outras espécies de origem tanto natural quanto antropogênica. Na verdade, muitos dos constituintes traços, naturais de nossa atmosfera, contribuíram para a proliferação da vida no planeta. O desenvolvimento das sociedades industriais somou novos componentes à atmosfera da Terra e levou a significativas mudanças das concentrações de algumas espécies naturais. As conseqüências negativas dessas mudanças para o meio ambiente já estão sendo sentidas ou, mais incomodamente, ainda serão sentidas nas próximas décadas. A cuidadosa análise cinética permite-nos entender as origens de nossa complexa atmosfera e indica caminhos segundo os quais problemas ambientais poderão ser solucionados ou evitados.

A atmosfera da Terra consiste em camadas, conforme mostra a ilustração a seguir. A pressão cai à medida que a altitude aumenta (veja os Problemas 1.35 e 19.21), mas a variação da temperatura com a altitude é complexa, devido a processos que captam energia radiante do Sol. Focalizamo-nos na *estratosfera*, uma região que vai de 15 km até 50 km acima da superfície do planeta, e na química do componente traço ozônio, o O_3.

Na *troposfera*, região entre a superfície terrestre e a estratosfera, a temperatura diminui com o aumento da altitude. Este comportamento pode ser compreendido em termos de um modelo, em que a fronteira entre a troposfera e a estratosfera, também denominado *tropopausa*, é considerada adiabática. Sabemos da Seção 2.6 que, à medida que os gases atmosféricos se expandam das camadas próximas da superfície até as camadas mais altas, a temperatura varia com a pressão, e, assim, com a altura, conforme

$$\frac{T_{\text{baixa altitude}}}{T_{\text{altitude elevada}}} = \left(\frac{p_{\text{baixa altitude}}}{p_{\text{altitude elevada}}}\right)^c \qquad c = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} - 1$$

O modelo prevê um decréscimo da temperatura com o aumento da altitude, porque $C_{p,m}/C_{V,m} \approx \frac{7}{5}$ para o ar. Na estratosfera, observa-se uma *inversão da temperatura* por causa de reações de cadeia fotoquímicas que produzem ozônio a partir de O_2. O *modelo de Chapman* explica a formação e a destruição do ozônio numa atmosfera que contém apenas O_2:

Perfil de temperatura na atmosfera e algumas reações que ocorrem em cada região.

Iniciação: $O_2 + h\nu \longrightarrow O + O$

$185 \text{ nm} < \lambda < 220 \text{ nm} \qquad v = k_1[O_2]$

Propagação: $O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$

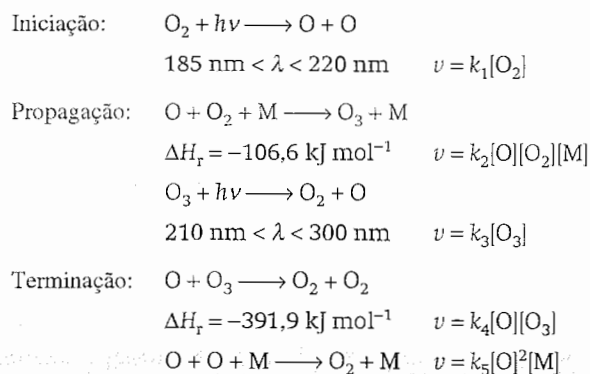
$\Delta H_r = -106{,}6 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad v = k_2[O][O_2][M]$

$O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O$

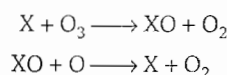
$210 \text{ nm} < \lambda < 300 \text{ nm} \qquad v = k_3[O_3]$

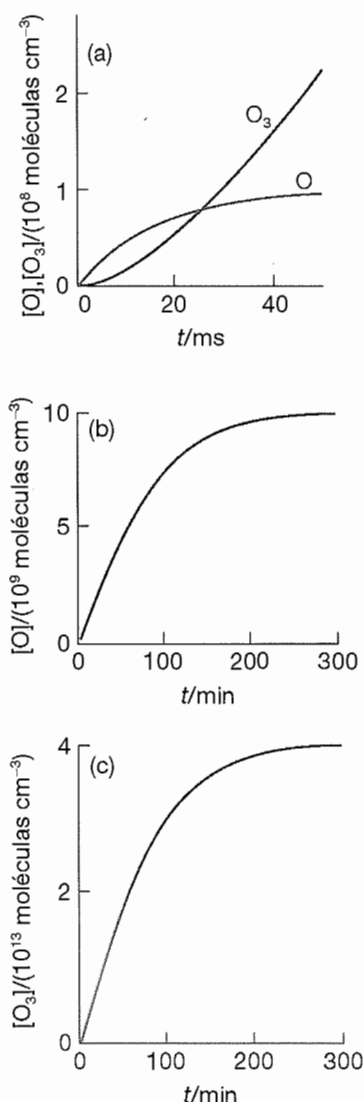
Terminação: $O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$

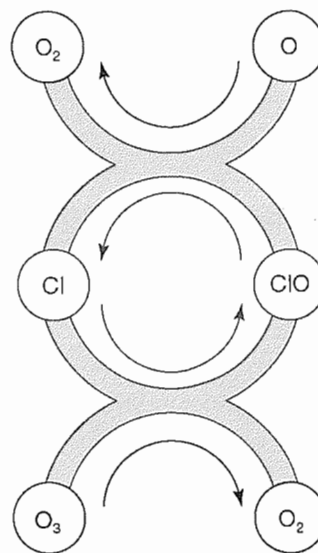
$\Delta H_r = -391{,}9 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad v = k_4[O][O_3]$

$O + O + M \longrightarrow O_2 + M \qquad v = k_5[O]^2[M]$

onde M é um terceiro corpo arbitrário, como o O_2 numa atmosfera "exclusivamente de oxigênio", que ajuda a conservar o momento angular. O mecanismo mostra que a absorção de radiação pelo O_2 e O_3 durante a luz do dia leva à produção de átomos de oxigênio reativos, que, por sua vez, participam de reações exotérmicas que são responsáveis pelo aquecimento da estratosfera.

Utilizando valores das constantes de velocidade que são aplicáveis a condições estratosféricas, o modelo de Chapman prediz uma formação livre de quantidades traço de ozônio, conforme se vê na ilustração a seguir (veja também *Questão para discussão 1*). Entretanto, o modelo superestima a concentração de ozônio na estratosfera porque outras espécies traço, X, contribuem para a intensificação catalítica da etapa final $O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$ de acordo com

$$X + O_3 \longrightarrow XO + O_2$$
$$XO + O \longrightarrow X + O_2$$

O catalisador X pode ser H, OH, NO, ou Cl. Átomos de cloro são produzidos pela fotólise de CH_3Cl, que, por sua vez, é um subproduto de reações entre Cl^- e a vegetação em decomposição nos oceanos. O óxido nítrico, NO, é produzido na estratosfera na reação entre átomos excitados de oxigênio e N_2O_2, que é formado na troposfera. O radical hidroxila é um produto, juntamente com o radical metila, da reação entre átomos excitados de oxigênio e gás metano, que é um subproduto de uma série de processos naturais (tal como a digestão da celulose nos ruminantes e a decomposição anaeróbica de matéria orgânica de resíduos) e processos industriais (como a produção de alimentos e a utilização de combustível fóssil). Apesar da presença desses catalisadores, uma estratosfera natural ainda é capaz de manter uma baixa concentração de ozônio.

A química esboçada acima demonstra que as reações fotoquímicas do modelo de Chapman respondem pela absorção de uma parcela significativa da radiação solar ultravioleta na estratosfera. Assim sendo, a superfície da Terra é banhada por radiação de energia mais baixa, que não

Formação livre de ozônio via modelo de Chapman num modelo estratosférico que contém apenas O_2, O e O_3. As constantes de velocidade são consistentes com condições estratosféricas razoáveis. (a) Período inicial de reação após a irradiação se iniciar em $t = 0$. (b) Período tardio da reação, mostrando que a concentração de átomos de O começa a se estabilizar após cerca de duas horas de irradiação contínua. (c) Período tardio da reação, mostrando que a concentração de ozônio também começa, de maneira semelhante, a se estabilizar. Para detalhes do cálculo, veja *Questão para discussão 1* e M.P. Cady e C.A. Trapp, *A Mathcad primer for physical chemistry*. Oxford University Press (1999).

causa dano ao tecido biológico (veja Boxe 26.2). Todavia, alguns poluentes conseguem baixar a concentração do ozônio estratosférico. Por exemplo, os clorofluorocarbonos (CFCs) vêm há muitos anos sendo empregados como pro-

Ciclo catalítico que mostra a propagação da decomposição do ozônio por átomos de cloro.

pelentes e refrigerantes. Como as moléculas do CFC se difundem na estratosfera, elas são fotolisadas pela radiação ultravioleta. Para o CF_2Cl_2, também conhecido como CFC-12, a reação é:

$$CF_2Cl_2 + h\nu \longrightarrow CF_2Cl + Cl$$

Já sabemos que os átomos de Cl resultantes podem participar da decomposição do ozônio seguindo o ciclo catalítico mostrado na ilustração acima. Uma série de observações experimentais ligaram esta química dos CFCs a um declínio perigosamente rápido da concentração de ozônio estratosférico nas últimas três décadas. A exaustão do ozônio tem aumentado a quantidade de radiação ultravioleta na superfície da Terra. As conseqüências fisiológicas da exposição prolongada à radiação ultravioleta incluem dano ao DNA, mutações genéticas, destruição celular, queimadura solar e cânceres de pele. Conseqüentemente, existe uma preocupação de que a exaustão do ozônio estratosférico possa levar a um aumento da mortalidade não apenas de animais, mas também de plantas e organismos inferiores que formam a base da cadeia alimentar.

Os clorofluorocarbonos estão sendo descartados em etapas seguindo acordos internacionais e alternativas. Para o hidrofluorocarbono CH_2FCH_3, estas etapas já estão sendo utilizadas. Contudo, a inversão de temperatura mostrada na primeira ilustração deste boxe leva à captura de gases na troposfera, de forma que é provável que os CFCs continuem a causar a exaustão do ozônio por muitos anos, já que as moléculas se difundem lentamente na estratosfera.

Questões para discussão[6]

1. Utilize o modelo de Chapman para explorar o comportamento de uma atmosfera modelo que consiste em O_2 puro a 10 Torr e 298 K e que está exposta a freqüências e intensidades de radiação UV mensuráveis. (a) Pesquise os valores de k_2, k_4 e k_5 numa fonte, como o *CRC Handbook of chemistry and physics* ou *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling* (a URL encontra-se disponível no *site* deste livro). As constantes k_1 e k_3 de velocidade dependem das condições de radiação; suponha valores de $1{,}0 \times 10^{-8}\ s^{-1}$ e $0{,}016\ s^{-1}$, respectivamente. Se não conseguir encontrar um valor para k_5, formule argumentos quimicamente convincentes para a exclusão da quinta etapa do mecanismo. (b) Escreva as expressões de velocidade para a concentração de cada espécie química. (c) Suponha que a radiação UV seja "ligada" em $t = 0$, e solucione as expressões de velocidade para a concentração de todas as espécies como uma função do tempo num período de 4 h. Examine as concentrações relevantes logo no início do período de tempo $t < 0{,}1$ s. Exponha todas as suposições. Existe algum ozônio presente inicialmente? Por que a pressão tem de ser baixa e as intensidades de radiação UV altas para se produzir ozônio? Faça gráficos das variações com o tempo do oxigênio atômico e do ozônio, tanto em escalas de tempo curta como longa. Qual a porcentagem de ozônio após 4,0 h de irradiação? *Sugestão*. Você vai precisar de um *software* matemático para solucionar um sistema "rígido" de equações diferenciais. Equações diferenciais rígidas têm pelo menos duas constantes de velocidade com valores muito diferentes e resultam em comportamentos diferentes em diferentes escalas de tempo; então, a solução normalmente exige que se quebre o período total de tempo em dois ou mais períodos; um deles pode ser muito curto e outro, muito longo. Para ajudar no uso do *software* matemático para resolver sistemas de equações diferenciais, veja M.P. Cady e C.A. Trapp. *A Mathcad primer for physical chemistry*. Oxford University Press (1999).

2. Átomos de cloro reagem rapidamente com o ozônio na reação bimolecular em fase gasosa $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ com $k = (1{,}7 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1})e^{-260/(T/K)}$ (W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, e M.J. Molina, *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling: Evaluation Number 11*, JPL Publication 94-26 (1994)). Calcule a velocidade dessa reação a (a) 20 km, onde $[Cl] = 5 \times 10^{-17}\ mol\ L^{-1}$, $[O_3] = 8 \times 10^{-9}\ mol\ L^{-1}$, e $T = 220$ K; (b) 45 km, onde $[Cl] = 3 \times 10^{-15}\ mol\ L^{-1}$, $[O_3] = 8 \times 10^{-11}\ mol\ L^{-1}$, e $T = 270$ K.

Bibliografia recomendada

B.J. Finlayson-Pitts and J.N. Pitts. *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. Academic Press, San Diego (2000).

R.P. Wayne, *Chemistry of atmospheres: an introduction to the chemistry of atmospheres of earth, the planets, and their satellites*. Oxford University Press (2000).

[6]Estes problemas foram fornecidos por Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady.

26.11 CINÉTICA DOS PROCESSOS FOTOFÍSICOS E FOTOQUÍMICOS

O site deste livro contém conexões com banco de dados de reações fotoquímicas.

Os processos fotoquímicos se iniciam pela absorção de radiação por pelo menos um componente da mistura reacional. Num **processo primário**, os produtos se formam diretamente a partir do estado excitado de um reagente. Exemplos incluem a fluorescência (Seção 17.3) e a fotoisomerização do retinal (Tabela 26.1, veja também o Boxe 17.1). Os produtos de um **processo secundário** se originam a partir de intermediários que se formam diretamente do estado excitado de um reagente. Exemplos são a fotossíntese e as reações fotoquímicas em cadeia (Seção 26.12).

Competindo com a formação dos produtos fotoquímicos está uma gama de processos fotofísicos primários que podem desativar o estado excitado (Tabela 26.2). Portanto, é importante que se considere as escalas de tempo de formação do estado excitado e de seu decaimento antes de descrevermos os mecanismos das reações fotoquímicas.

(a) Escalas de tempo dos processos fotofísicos

As transições eletrônicas causadas pela absorção da radiação no ultravioleta ou no visível ocorrem em 10^{-16}–10^{-15} s. Assim, podemos esperar que o limite superior para a constante de velocidade de um processo fotoquímico de primeira ordem seja de $10^{16}\ s^{-1}$. A fluorescência é mais lenta que a absorção, com um tempo de vida típico de 10^{-12}–10^{-6} s. Assim, o estado excitado singleto pode iniciar reações fotoquímicas muito rápidas, na escala de tempo do femtossegundo (10^{-15} s) ao picossegundo (10^{-12} s). Exemplos de reações ultra-rápidas são os eventos iniciais da visão (Boxe 17.1) e a fotossíntese. Os tempos típicos de cruzamentos

TABELA 26.2 Processos fotofísicos comuns†

Absorção primária:	$S + h\nu$	$\longrightarrow$	S^*
Absorção do estado excitado:	$S^* + h\nu$	$\longrightarrow$	S^{**}
	$T^* + h\nu$	$\longrightarrow$	T^{**}
Emissão de fluorescência:	S^*	$\longrightarrow$	$S + h\nu$
Emissão estimulada:	$S + h\nu$	$\longrightarrow$	$S + 2h\nu$
Cruzamento intersistemas (CIS):	S^*	$\longrightarrow$	T^*
Emissão de fosforescência:	T^*	$\longrightarrow$	$S + h\nu$
Conversão interna (CI):	S^*	$\longrightarrow$	S
Emissão induzida por uma colisão:	$S^* + M$	$\longrightarrow$	$S + M + h\nu$
Desativação por colisão:			
	$S^* + M$	$\longrightarrow$	$S + M$
	$T^* + M$	$\longrightarrow$	$S + M$
Transferência de energia eletrônica:			
singleto-singleto:	$S^* + S$	$\longrightarrow$	$S + S^*$
tripleto-tripleto:	$T^* + T$	$\longrightarrow$	$T + T^*$
Formação de excimer:	$S^* + S$	$\longrightarrow$	$(SS)^*$
Acúmulo de energia:			
singleto-singleto:	$S^* + S^*$	$\longrightarrow$	$S^{**} + S$
tripleto-tripleto:	$T^* + T^*$	$\longrightarrow$	$S^* + S$

†S é estado de singleto e T de tripleto. M é um corpo que transporta energia térmica. Em fotoquímica, é comum utilizar 1 einstein = 1 mol de fótons.

intersistemas e de fosforescência para moléculas orgânicas grandes são de 10^{-12}–10^{-4} s e de 10^{-6}–10^{-1} s, respectivamente. Logo, estados excitados tripleto são fotoquimicamente importantes. De fato, como o decaimento por fosforescência é várias ordens de grandeza mais lento que a maioria das reações típicas, as espécies em estados excitados tripleto podem sofrer um grande número de colisões com outros reagentes antes de serem desativadas. A interação entre as velocidades das reações e os tempos de vida dos estados excitados é um fator muito importante na determinação da viabilidade de um processo fotoquímico do ponto de vista cinético.

Ilustração 26.1

Para se ter uma idéia de quão adequado é um estado excitado, singleto ou tripleto, como precursor de produtos, comparamos os tempos de vida de emissão com a constante de tempo, τ, do reagente devido à reação química. Como ilustração, considere uma reação fotoquímica unimolecular com constante de velocidade $k = 1{,}7 \times 10^4\ s^{-1}$ e constante de tempo $\tau = 1/(1{,}7 \times 10^4\ s^{-1}) = 59\ \mu s$. A reação envolve um reagente com um tempo de vida de fluorescência observado de 1,0 ns e um tempo de vida de fosforescência de 1,0 ms. O estado excitado singleto tem um tempo de vida curto

Ilustração 26.1 *(continuação)*

demais para que seja a maior fonte de produtos desta reação. Por outro lado, o estado excitado tripleto é um bom candidato a precursor.

(b) Rendimento quântico primário

Veremos que a velocidade de desativação do estado excitado por processos radiativos, não-radiativos e químicos determina o rendimento do produto numa reação fotoquímica. O **rendimento quântico primário**, ϕ, é o número de processos fotofísicos ou fotoquímicos que levam ao produto primário dividido pelo número de fótons absorvidos pela molécula no mesmo intervalo. Assim, o rendimento quântico primário é também a razão entre a velocidade dos processos primários induzidos pela radiação e a velocidade de absorção de fótons. Sendo esta última igual à intensidade da luz absorvida pela molécula (Seção 16.2), podemos escrever

$$\phi = \frac{\text{número de processos}}{\text{número de fótons absorvidos}} = \frac{\text{velocidade do processo}}{\text{intensidade da luz absorvida}} = \frac{v}{I_{abs}} \qquad (26.30)$$

Uma molécula num estado excitado deve retornar ao estado fundamental ou formar um produto fotoquímico. Portanto,

o número total de moléculas desativadas por processos radiativos, não-radiativos e por reações fotoquímicas deve ser igual ao número de espécies excitadas produzidas pela absorção de luz. Concluímos que a soma dos rendimentos quânticos primários ϕ_i de *todos* os processos fotofísicos e fotoquímicos deve ser igual a 1, independentemente do número de reações que envolvem o estado excitado. Segue então que

$$\sum_i \phi_i = \sum_i \frac{v_i}{I_{abs}} = 1 \qquad (26.31)$$

Ilustração 26.2

Para um estado excitado singleto que retorna ao estado fundamental pelos processos fotofísicos descritos na Seção 26.11a, podemos escrever $\phi_f + \phi_{CI} + \phi_{CIS} + \phi_p = 1$, onde cada parcela descreve os rendimentos quânticos de fluorescência, conversão interna, cruzamento intersistemas e fosforescência, respectivamente. O rendimento quântico de emissão de fótons por fluorescência e fosforescência é $\phi_{emissão} = \phi_f + \phi_p$, que é menor que 1. Se o estado excitado singleto também participa do processo fotoquímico primário com rendimento quântico ϕ_R, devemos escrever $\phi_f + \phi_{CI} + \phi_{CIS} + \phi_p + \phi_R = 1$.

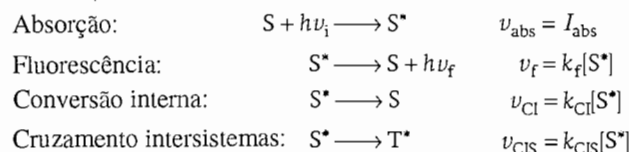
Podemos agora estabelecer uma relação mais direta entre a velocidade de reação e o rendimento quântico do que as já apresentadas pelas Eqs. 26.30 e 26.31. Retirando a constante I_{abs} para fora do somatório da Eq. 26.31 e rearrumando a equação, obtemos $I_{abs} = \Sigma_i v_i$. Substituindo este resultado na Eq. 26.31, obtemos o resultado geral

$$\phi_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i} \qquad (26.32)$$

Assim, o rendimento quântico primário pode ser determinado diretamente da velocidade experimental de *todos* os processos fotofísicos e fotoquímicos que desativam o estado excitado.

(c) Mecanismo de decaimento do estado excitado singleto

Considere a formação e o decaimento de um estado excitado singleto:

Absorção:	$S + h\nu_i \longrightarrow S^*$	$v_{abs} = I_{abs}$
Fluorescência:	$S^* \longrightarrow S + h\nu_f$	$v_f = k_f[S^*]$
Conversão interna:	$S^* \longrightarrow S$	$v_{CI} = k_{CI}[S^*]$
Cruzamento intersistemas:	$S^* \longrightarrow T^*$	$v_{CIS} = k_{CIS}[S^*]$

onde S é a espécie que absorve radiação, S* é um estado excitado singleto, T* um estado excitado tripleto, $h\nu_i$ é a energia do fóton incidente e $h\nu_f$ a energia do fóton emitido por fluorescência. Se a absorvância da amostra é baixa e a intensidade da radiação incidente é relativamente alta, podemos admitir que [S*] é pequena e constante. Ou seja, podemos admitir a aproximação do estado permanente para [S*]:

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_{abs} - k_f[S^*] - k_{CI}[S^*] - k_{CIS}[S^*]$$
$$= I_{abs} - (k_f + k_{CI} + k_{CIS})[S^*] = 0$$

Conseqüentemente,

$$I_{abs} = (k_f + k_{CI} + k_{CIS})[S^*]$$

Usando-se esta expressão e a Eq. 26.30, obtemos

$$\phi_f = \frac{v_f}{I_{abs}} = \frac{k_f[S^*]}{(k_f + k_{CI} + k_{CIS})[S^*]}$$

A expressão final para o rendimento quântico de fluorescência é

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{CI} + k_{CIS}} \qquad (26.33)$$

Podemos resumir os resultados desses cálculos da seguinte maneira. Sob condições experimentais que justifiquem a aproximação do estado permanente para [S*], a amostra emite fótons por fluorescência com intensidade constante, I, proporcional a k_f[S*] e portanto proporcional a ϕ_f. Existem muitos aparelhos comerciais desenhados para medir a intensidade I da fluorescência nas condições de estado permanente. Quando cessa a entrada da radiação incidente, o estado excitado decai exponencialmente:

$$[S^*]_t = [S^*]_0 \, e^{-t/\tau_0}$$

O tempo de vida de fluorescência observado, τ_0, é dado por:

$$\tau_0 = \frac{1}{k_f + k_{CI} + k_{CIS}} = \frac{\phi_f}{k_f}$$

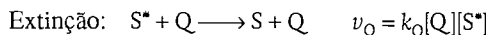
Logo, o tempo de vida de fluorescência pode ser medido com uma técnica de laser pulsado (Seção 17.7). Inicialmente, a amostra é excitada com um pulso curto de luz de um laser num comprimento de onda onde S absorve fortemente. Após a excitação, o decaimento da intensidade da fluorescência é acompanhado com um sistema de fotodetecção rápido.

(d) Extinção

A redução do tempo de vida do estado excitado é chamada de **extinção**. Ela pode ser um processo desejado, como numa transferência de energia ou de elétrons (Boxe 26.2), ou uma reação indesejada, que diminui o rendimento quântico do processo fotoquímico de interesse. O efeito da extinção pode

ser estudado acompanhando-se a emissão do estado excitado envolvido na reação fotoquímica.

A adição de um agente de extinção, Q, abre um canal adicional para a desativação de S*:

$$\text{Extinção:} \quad S^* + Q \longrightarrow S + Q \qquad v_Q = k_Q[Q][S^*]$$

A aproximação do estado permanente para [S*] leva agora a:

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_{abs} - (k_f + k_{CI} + k_{CIS} + k_Q[Q])[S^*] = 0$$

e o rendimento de fluorescência na presença do agente de extinção diminui para:

$$\phi = \frac{k_f}{k_f + k_{CI} + k_{CIS} + k_Q[Q]}$$

A razão ϕ_f/ϕ é dada por:

$$\frac{\phi_f}{\phi} = 1 + \tau_0 k_Q[Q] \qquad (26.34)$$

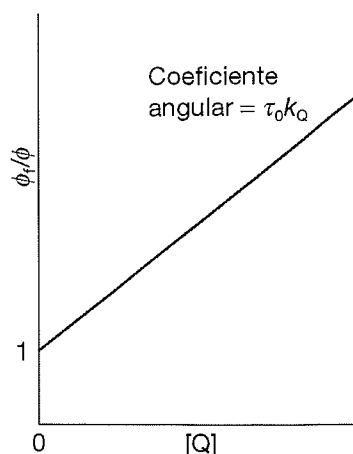



Fig. 26.25 Gráfico de Stern-Volmer e interpretação do coeficiente angular em termos das constantes de velocidade de extinção e do tempo de vida de fluorescência observado na ausência de extinção.

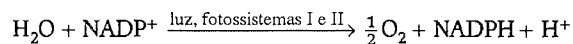
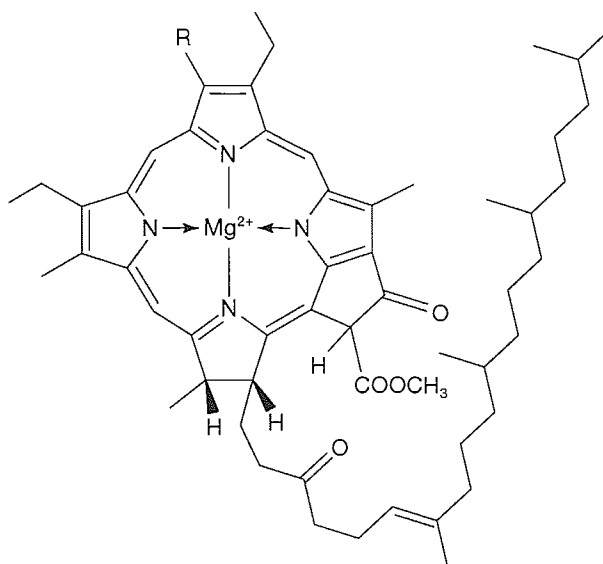
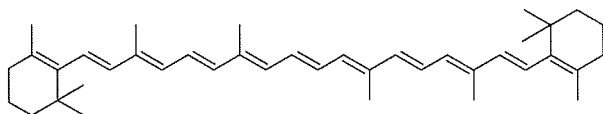
BOXE 26.2 Fotobiologia e fotomedicina

Até 1 kJ s^{-1} m^{-2} de radiação solar alcança a superfície da Terra, sendo que a exata intensidade depende da latitude, hora do dia e clima. Uma quantidade significativa dessa energia é aproveitada durante a fotossíntese (veja Boxe 10.1). Outros processos fotoquímicos também ocorrem em organismos fotossintéticos e não-fotossintéticos. Entre os processos benéficos ao homem estão a visão, que é iniciada pela fotoisomerização do 11-*cis*-retinal na proteína rodopsina (Seção 17.1), e a biossíntese da vitamina D_3 a partir do 7-deidrocolesterol na pele. Outros processos, como o dano do DNA causado por exposição prolongada à radiação ultravioleta (UV), são prejudiciais a organismos tanto superiores quanto inferiores. Quando cuidadosamente controlados, processos fotoquímicos potencialmente prejudiciais podem transformar-se em formas benéficas de terapia. Vamos explorar a fotossíntese das plantas, dano do DNA induzido por UV e uma variedade de terapia de tumores com base em laser com alguns detalhes.

Fotossíntese das plantas

Uma grande proporção de radiação solar com comprimentos de onda abaixo de 400 nm e acima de 1000 nm é absorvida pelos gases atmosféricos, como o ozônio e o O_2, que absorvem radiação ultravioleta, e o CO_2 e a H_2O, que absorvem radiação infravermelha. Em conseqüência disso, plantas, algas e algumas espécies de bactérias desenvolveram equipamentos fotossintéticos que capturam radiação no visível e no infravermelho próximo. As plantas usam radiação na faixa de comprimento de onda de 400-700 nm para acionar a transferência de elétrons da água para o dióxido de carbono. Já examinamos a termodinâmica da fotossíntese das plantas no Boxe 10.1; aqui vamos descrever a cinética da captura e aproveitamento da energia solar.

No cloroplasto, as clorofilas *a* e *b* (**1**) e os carotenóides (dos quais o β-caroteno (**2**) é um exemplo) ligam-se a proteínas integrais denominadas *complexos coletores de luz*, que absorvem energia solar, transformando-as em complexos protéicos conhecidos como *centros de reação*, onde têm lugar reações de transferência de elétrons induzidas pela luz. A combinação de um complexo coletor de luz e um complexo de centro de reação é chamada de *fotossistema*. As plantas possuem dois fotossistemas que acionam a redução de $NADP^+$ pela água (Boxe 10.1):

$$H_2O + NADP^+ \xrightarrow{\text{luz, fotossistemas I e II}} \tfrac{1}{2}O_2 + NADPH + H^+$$

Os complexos coletores de luz ligam grandes números de pigmentos de forma a proporcionar uma área suficientemente grande para captura de radiação. Nos fotossistemas I e II, a absorção de um fóton eleva uma molécula de clorofila ou carotenóide a um estado singleto excitado e, em 0,1-5 ps, a energia salta até um pigmento vizinho via mecanismo de Förster (Seção 26.11e). Mais ou menos 100-200 ps depois, o que corresponde a milhares de saltos dentro do complexo coletor de luz, mais de 90 por cento da energia absorvida chega ao centro de reação. Lá, um dímero de clorofila *a* fica eletronicamente excitado, dando início a reações

1 Clorofilas *a* ($R = CH_3$) e *b* ($R = CHO$)

2 β-Caroteno

de transferência eletrônica ultra-rápidas. Por exemplo, a transferência de um elétron do estado singleto excitado do P680, o dímero de clorofila do centro de reação do fotossistema II, para seu receptor eletrônico imediato, uma molécula de fetofitina *a*,[7] ocorre em 3 ps. Uma vez que o estado excitado do P680 tenha sido extinto eficientemente por essa primeira reação, as etapas subseqüentes, que levam à oxidação da água e à redução da plastoquinona, ocorrem de forma mais lenta, com tempos de reação que variam de 200 ps a 1 ms. As reações eletroquímicas dentro do centro de reação do fotossistema I também ocorrem nesse intervalo de tempo.

Em suma, a energia inicial e os eventos de transferência eletrônica da fotossíntese ficam sob firme controle cinético. A fotossíntese captura energia solar de forma eficiente, porque o estado singleto excitado da clorofila é extinto rapidamente por processos que têm lugar com tempos de relaxação que são muito menores do que o tempo de vida da fluorescência, que é cerca de 5 ns no dietil éter à temperatura ambiente.

Dano do DNA por radiação UV

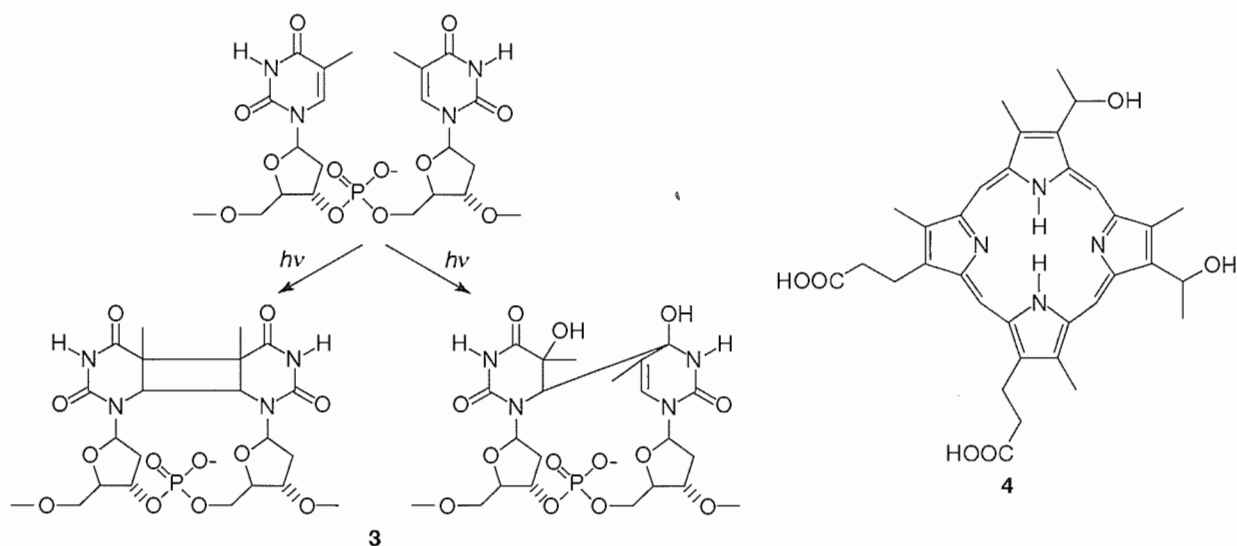
Vimos no Boxe 26.1 que a exaustão do ozônio da estratosfera da Terra aumenta o nível de radiação UVB na superfície, com conseqüências nocivas para a biosfera. Um exemplo de um efeito biológico induzido por radiação UVB é o dano do DNA. O principal mecanismo de dano do DNA envolve a fotodimerização das bases de timina adjacentes (**3**) para produzir um dímero de timina ciclobutano (esquerda) ou um assim chamado fotoproduto 6-4 (direita). O primeiro tem sido ligado diretamente à morte celular e o último pode levar a mutações do DNA e, conseqüentemente, à formação de tumores. Diversos são os mecanismos naturais de proteção contra e reparo do dano fotoquímico. Por exemplo, a enzima DNA fotoliase catalisa a destruição de dímeros de timina ciclobutano. Além disso, a radiação ultravioleta pode induzir a produção do pigmento melanina (num processo mais comumente conhecido como bronzeamento), que protege a pele contra danos. Todavia, mecanismos de reparo e protetores ficam progressivamente menos efetivos com exposição persistente e prolongada à radiação solar.

Terapia fotodinâmica do tumor

Na terapia fotodinâmica (sigla em inglês PDT), a radiação laser, que normalmente é enviada ao tumor por um cabo de fibra ótica, é absorvida por uma droga que, em seu primeiro estado tripleto excitado ^3P, fotossensibiliza a formação de um estado singleto excitado de O_2, $^1O_2$. As moléculas de $^1O_2$ são muito reativas, destruindo componentes celulares; pensa-se que as membranas celulares sejam os principais alvos celulares. Assim, o seguinte ciclo fotoquímico leva ao encolhimento (e às vezes à destruição total) dos tumores:

Absorção:	$P + h\nu \longrightarrow P^*$
Cruzamento intersistemas:	$P^* \longrightarrow {}^3P$
Fotossensibilização:	${}^3P + {}^3O_2 \longrightarrow P + {}^1O_2$
Reações de oxidação:	${}^1O_2 + \text{reagentes} \longrightarrow \text{produtos}$

O fotossensibilizador é, portanto, um "fotocatalisador" para a produção de $^1O_2$. É comum a prática de usar um fotossensibilizador de porfirina, tais como os compostos derivados da hematoporfirina (**4**). Porém, está sendo despendido muito esforço para desenvolver melhores drogas com propriedades fotoquímicas intensificadas. Uma droga de PDT potencial deve satisfazer a muitos critérios. Do ponto de vista da efetividade farmacológica, a droga tem de ser solúvel nos fluidos dos tecidos, podendo assim ser transportada até o tumor através do sangue e eliminada do corpo através da urina. A terapia ainda deverá resultar em pouquíssimos efeitos colaterais. A droga também deve ter propriedades fotofísicas e fotoquímicas únicas. Deve ser ativada fotoquimicamente em comprimentos de onda que não sejam absorvidos pelo sangue e pela pele. Na prática, isto quer dizer

[7] Fetofitina *a* é uma molécula de clorofila *a*, onde o íon Mg^{2+} central é substituído por dois prótons, que se acham ligados a dois dos nitrogênios pirrólicos do anel.

que a droga deve ter uma banda de absorção intensa em $\lambda > 650$ nm. Drogas baseadas em hematoporfirina não atendem muito bem a este critério; então, muito esforço está sendo despendido no desenho de novas porfirinas e macrociclos correlatos, com propriedades eletrônicas mais desejadas. Ao mesmo tempo, o rendimento quântico da formação de tripleto e de formação de $^1O_2$ deve ser elevado, então muitas moléculas da droga podem ser ativadas e muitas reações de oxidação dos tumores podem ocorrer durante um curto período de irradiação a laser. A terapia fotodinâmica vem sendo utilizada satisfatoriamente no tratamento de uma série de cânceres, inclusive os de pulmão, bexiga, pele, esôfago e retina.

Questões para discussão

1. As reações de transferência eletrônica induzidas pela luz na fotossíntese ocorrem porque moléculas de clorofila (seja na forma monomérica, ou dimerizada) são melhores agentes redutores em seus estados eletrônicos excitados. Justifique esta observação com a ajuda da teoria de orbitais moleculares.

2. O espectro de emissão de uma porfirina dissolvida em água saturada com O_2 mostra uma banda intensa a 650 nm e uma banda fraca a 1270 nm. Em experimentos separados, observou-se que o espectro de absorção eletrônica da amostra de porfirina mostrava bandas a 420 nm e 550 nm, e o espectro de absorção eletrônica de água saturada com O_2 não mostrava quaisquer bandas na faixa visível do espectro (e, portanto, nenhum espectro de emissão quando excitado na mesma faixa). Com base nesses dados, faça uma identificação preliminar da banda de emissão a 1270 nm. Proponha experimentos adicionais que testem a sua hipótese. *Sugestão.* Reveja a Seção 17.3 e o Problema 17.21.

Bibliografia recomendada

E. Kohen, R. Santus and J.G. Hirshberg, *Photobiology*. Academic Press, San Diego (1995).

J.B. Miller, Photodynamic therapy: the sensitization of cancer cells to light. *J. Chem. Educ.* 76, 592 (1999).

Portanto, um gráfico do lado esquerdo desta expressão contra [Q] deve ser linear, com coeficiente angular $\tau_0 k_Q$. Este é um **gráfico de Stern-Volmer** (Fig. 26.25). O método é bastante geral e também pode ser aplicado à extinção da fosforescência.

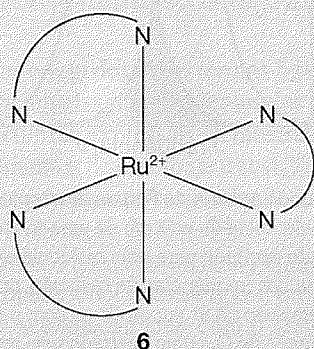
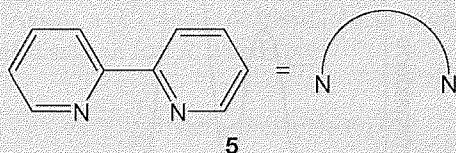
Uma vez que a intensidade e o tempo de vida da fluorescência são ambos proporcionais ao rendimento quântico de fluorescência, gráficos de I_0/I e de τ_0/τ (onde o índice 0 indica uma medição realizada na ausência do agente de extinção) contra [Q] também devem ser lineares, com os mesmos coeficientes angulares e interseções que os apresentados pela Eq. 26.34.

Exemplo 26.5

Determinação da constante de velocidade de extinção

A molécula de 2,2′-bipiridina (**5**) forma um complexo com o íon Ru^{2+}. O rutênio(II) tri-(2,2′-bipirila), $Ru(bpy)_3^{2+}$ (**6**) tem uma transição de transferência de carga metal-ligante (sigla em inglês MLCT) intensa (Seção 17.2, Vol. 2) em 450 nm. A extinção do estado excitado $^*Ru(bpy)_3^{2+}$ pelo $Fe(OH)_6^{3+}$ em solução ácida foi acompanhada medindo-se os tempos de vida de fluorescência a 600 nm. Determine a constante de

Exemplo 26.5 *(continuação)*
velocidade de extinção para esta reação dispondo-se dos seguintes dados:

$[Fe(H_2O)_6^{3+}]/(10^{-4}\ mol\ L^{-1})$	0	1,6	4,7	7	9,4
$\tau/(10^{-7}\ s)$	6	4,05	3,37	2,96	2,17

Método Escreva a equação de Stern-Volmer (Eq. 26.34) numa forma tal que possa ser usada com os dados de tempo de vida; ajuste os dados a uma reta graficamente ou por meio de uma regressão linear com um computador.

Resposta Substituindo-se ϕ_f/ϕ por τ_0/τ na Eq. 26.34 e rearrumando a equação, obtemos

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_Q[Q] \qquad (26.35)$$

A Fig. 26.26 mostra um gráfico de $1/\tau$ contra $[Fe^{3+}]$ e os resultados do ajuste à Eq. 26.35. O coeficiente angular da reta é $k_Q = 2{,}8 \times 10^9\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$.

Comentário Este exemplo mostra que a medição dos tempos de vida é mais adequada, pois leva diretamente ao valor de k_Q. Para determinar os valores desta grandeza a partir das medições da intensidade ou do rendimento quântico, precisamos medir τ_0 independentemente.

Exercício proposto 26.5
Utilizando os dados do exemplo acima, estime o valor da $[Fe^{3+}]$ necessária para diminuir a intensidade da emissão pelo $Ru(bpy)_3^{2+}$ em 50% do seu valor sem extinção.
$[6{,}0 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}]$

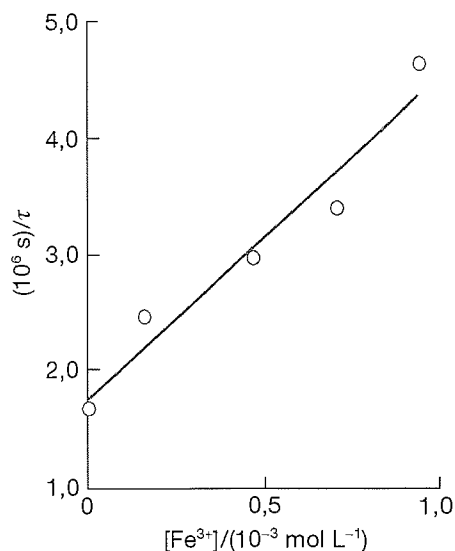
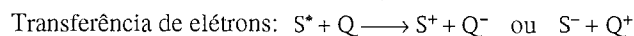
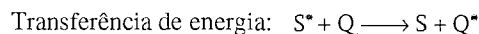
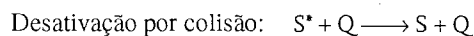



Fig. 26.26 Gráfico de Stern-Volmer para os dados do Exemplo 26.5.

São três os mecanismos mais comuns para a extinção bimolecular de um estado excitado singleto (ou tripleto):

Desativação por colisão: $S^* + Q \longrightarrow S + Q$

Transferência de energia: $S^* + Q \longrightarrow S + Q^*$

Transferência de elétrons: $S^* + Q \longrightarrow S^+ + Q^-$ ou $S^- + Q^+$

A extinção por colisão é particularmente eficiente quando Q é uma espécie pesada, como o íon iodeto, que recebe energia de S* e decai para o estado fundamental principalmente por conversão interna. Este fato pode ser usado para determinar a acessibilidade dos resíduos de aminoácidos de uma proteína dobrada por um solvente. Por exemplo, a fluorescência de um resíduo de triptofano ($\lambda_{abs} \approx 290$ nm, $\lambda_{fluor} \approx 350$ nm) é extinta pelo íon iodeto quando o resíduo está na superfície de uma proteína e, portanto, acessível ao solvente. Ao contrário, resíduos no interior hidrofóbico de uma proteína não são eficientemente extintos pelo I^-.

A constante de velocidade de extinção não fornece, por si mesma, informação detalhada sobre o mecanismo de extinção. Para o sistema do Exemplo 26.5, é sabido que a extinção do estado excitado do $Ru(bpy)_3^{2+}$ é o resultado de uma transferência de elétrons para o Fe^{3+} induzida pela luz. Os dados de extinção não permitem que se prove o mecanismo. Entretanto, existem alguns critérios que governam a eficiência relativa das transferências de energia e de elétrons.

(e) Processos de transferência de energia

Segundo a **teoria de Förster** da transferência ressonante de energia, proposta em 1959 por T. Förster, a transferência de energia é eficiente quando:

1 O doador e o aceitador de energia estão separados por uma pequena distância, da ordem do nanômetro.

2 Os fótons emitidos pelo estado excitado do doador podem ser diretamente absorvidos pelo aceitador.

Mostramos na *Justificativa* a seguir que a eficiência da transferência de energia, E_T, para um sistema doador-aceitador mantido rigidamente, por ligações covalentes ou por uma "armadura" protéica, aumenta com a distância, R, segundo a expressão

$$E_T = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6} \qquad (26.36)$$

onde R_0 é um parâmetro (com unidades de distância) característico de cada par doador-aceitador. A Eq. 26.36 foi comprovada experimentalmente e valores de R_0 estão tabelados para vários pares doador-aceitador (Tabela 26.3).

Os espectros de emissão e de absorção de moléculas varrem uma faixa de comprimentos de onda (Seção 16.3). Assim, a segunda condição da teoria de Förster é satisfeita quando o espectro de emissão da molécula doadora se superpõe apreciavelmente com o espectro de absorção do aceitador. Na região de superposição, os fótons emitidos pelo doador têm a energia adequada para ser absorvida pelo aceitador (Fig. 26.27).

Em muitos casos, é possível provar que a transferência de energia é o mecanismo provável da extinção, quando o estado excitado do aceitador fluoresce ou fosforece num comprimento de onda característico. Num experimento com laser pulsado, o aumento da intensidade de fluorescência de Q*, com um tempo característico igual àquele do decaimento da fluorescência de S*, é tomado como um indicativo de que ocorre uma transferência de energia de S para Q.

TABELA 26.3 Valores de R_0 para alguns pares doador-aceitador*

Doador†	Aceitador	R_0/nm
Naftaleno	Dansyl	2,2
Dansyl	ODR	4,3
Pireno	Cumarina	3,9
IAEDANS	FITC	4,9
Triptofano	IAEDANS	2,2
Triptofano	Heme	2,9

* Mais valores podem ser encontrados em: J.R. Lacowicz em *Principles of fluorescence spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999), pg. 388.

† Abreviações: Dansyl, ácido 5-dimetilamino-1-naftalenossulfônico; FITC, fluoresceína 5-isotiocianato; IAEDANS, ácido 5-((((2-iodoacetil)amino)etil)amino)naftaleno-1-sulfônico; ODR, octadecil-rodamina.

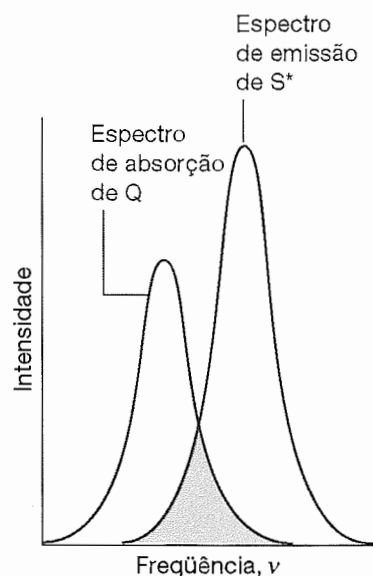



Fig. 26.27 Segundo a teoria de Förster, a velocidade de transferência de energia de uma molécula S* num estado excitado para uma molécula extintora Q é ótima nas freqüências de radiação, onde o espectro de emissão de S* superpõe-se com o espectro de absorção de Q, como ilustrado pela região escurecida.

JUSTIFICATIVA 26.4

Podemos visualizar o processo de transferência de energia $S^* + Q \rightarrow S + Q^*$ como segue. O campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética induz um momento de dipolo oscilante, μ_S, em S. A energia é absorvida por S se a freqüência da radiação incidente, ν, é tal que $\Delta E_S = h\nu$, onde ΔE_S é a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado eletronicamente excitado de S e h é a constante de Planck. Esta é a "condição ressonante" para a absorção da radiação. O dipolo oscilante em S pode agora afetar os elétrons ligados a uma molécula Q próxima, induzindo nesta um momento de dipolo oscilante μ_Q. Se a freqüência de oscilação de μ_S é tal que $\Delta E_Q = h\nu$, então Q absorve energia de S.

Segundo esta idéia, a transferência de energia ressonante surge da interação entre dois dipolos oscilantes, com momentos μ_S e μ_Q. Da Seção 21.5, sabemos que a energia de interação dipolo-dipolo, $V_{\text{dipolo-dipolo}}$, é dada por

$$V_{\text{dipolo-pipolo}} \propto \frac{\mu_S \mu_Q}{R^3}$$

onde R é a distância entre os dipolos. Vimos na Seção 12.10 que a velocidade de uma transição de um estado i para um estado f a uma freqüência ν é proporcional ao

quadrado do módulo do elemento de matriz da perturbação entre os dois estados:

$$w_{f\leftarrow i} \propto |H_{fi}^{(1)}|^2$$

Para a transferência de energia, as funções de onda dos estados inicial e final podem ser representadas por $\psi_S^* \psi_Q$ e $\psi_S \psi_Q^*$, respectivamente, e $H^{(1)}$ pode ser obtido de $V_{\text{dipolo-dipolo}}$. Assim, a velocidade de transferência de energia, w_T, a uma distância fixa R, é dada por

$$w_T \propto \frac{1}{R^6}|\langle \psi_S \psi_{Q^*}|\mu_S \mu_Q|\psi_{S^*}\psi_Q\rangle|^2 =$$
$$= \frac{1}{R^6}|\langle \psi_S|\mu_S|\psi_{S^*}\rangle|^2|\langle \psi_{Q^*}|\mu_Q|\psi_Q\rangle|^2$$

onde usamos o fato de que os termos ligados a S são funções de coordenadas independentes das dos termos ligados a Q. Na última expressão, as integrais são os quadrados dos momentos de dipolo de transição à freqüência de radiação ν, a primeira correspondendo à emissão de S* a S e a outra à absorção de Q a Q*.

Interpretamos a expressão de w_T como segue. A velocidade de transferência de energia é proporcional a R^{-6}, diminuindo acentuadamente com o aumento da separação entre o doador e o aceitador. Além disso, a velocidade de transferência de energia é otimizada quando a emissão de radiação por S* e a absorção de radiação por Q são ambas eficientes à freqüência ν. Sendo os espectros de emissão e de absorção de moléculas grandes bastante alargado, a velocidade de transferência de energia é ótima em freqüências de radiação onde o espectro de emissão do doador e o de absorção do aceitador se superpõem apreciavelmente.

É mais prático medir a eficiência da transferência de energia que a sua velocidade. Da mesma forma que definimos o rendimento quântico como uma razão de velocidades, podemos definir a eficiência da transferência de energia, E_T, como a razão

$$E_T = \frac{w_T}{w_T + w_0} \qquad w_0 = (k_f + k_{CI} + k_{CIS})[S^*] \qquad (26.37)$$

onde w_0 é a velocidade de desativação de S* na ausência do extintor. É útil exprimir w_0 em termos do parâmetro R_0, a distância característica para a qual $w_T = w_0$ para um dado par de S e Q (Tabela 26.3). Usando $w_T \propto R^{-6}$ e $w_0 \propto R_0^{-6}$, a expressão para E_T se transforma na Eq. 26.36.

A dependência de E_T em R é a base da **transferência de energia ressonante por fluorescência** (sigla em inglês FRET), uma técnica utilizada para medir distâncias em sistemas biológicos. Num experimento de FRET típico, um sítio de um biopolímero ou membrana é marcado covalentemente com um doador de energia e um outro sítio é marcado, também covalentemente, com um aceitador de energia. Em certos casos, o doador e o aceitador podem ser constituintes naturais do sistema, como grupos aminoácidos, co-fatores ou substratos de enzimas (veja a Ilustração 26.3).

A eficiência, E_T, pode ser expressa em termos dos rendimentos quânticos de fluorescência experimentais ϕ_f e ϕ do doador na ausência e na presença do aceitador, respectivamente. Para provar este fato, usamos a Eq. 26.32 para escrever:

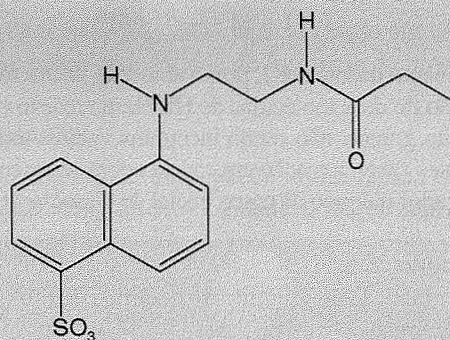
$$\phi_f = \frac{v_f}{w_0} \qquad \text{e} \qquad \phi = \frac{v_f}{w_0 + w_T}$$

onde v_f é a velocidade de fluorescência. Usando a Eq. 26.37 e uma pequena manipulação algébrica, obtemos

$$E_T = 1 - \frac{\phi}{\phi_f} \qquad (26.38)$$

A distância entre os marcadores pode ser calculada a partir do valor conhecido de R_0 e da Eq. 26.36. Vários testes mostraram que a técnica de FRET é útil para medir distâncias entre 1 a 9 nm.

Ilustração 26.3

O doador de energia 1,5-I AEDANS (**7**) tem um rendimento quântico de fluorescência de 0,75 em solução aquosa. O pigmento visual 11-*cis*-retinal (Boxe 17.1, Vol. 2) é um extintor de fluorescência e R_0 = 5,4 nm para o par 1,5-I AEDANS/11-*cis*-retinal. Quando um aminoácido na superfície da proteína rodopsina, que liga o 11-*cis*-retinal em seu interior, é marcado covalentemente com 1,5-AEDANS, o rendimento quântico de fluorescência do marcador diminui para 0,68. Da Eq. 26.38, calculamos E_T = 1 − (0,68/0,75) = 0,093 e da Eq. 26.36 calculamos R = 7,9 nm. Esta é considerada a distância entre a superfície da proteína e o 11-*cis*-retinal.

7

Se o doador e o aceitador se difundem em solução ou em fase gasosa, a teoria de Förster prevê que a eficiência da

extinção por transferência de energia aumenta com a diminuição da distância média percorrida entre as colisões do doador com o aceitador. Ou seja, a eficiência da extinção aumenta com a concentração do extintor, como previsto pela equação de Stern-Volmer.

(f) Reações de transferência de elétrons

De acordo com a **teoria de Marcus** de transferência de elétrons, proposta por R.A. Marcus em 1965 e discutida detalhadamente na Seção 29.1, os seguintes fatores influenciam a velocidade de transferência de elétrons:

1 A distância entre o doador e o aceitador, sendo a transferência tão mais eficiente quanto menor a distância entre eles.

2 A energia de Gibbs da reação, $\Delta_r G$, sendo a transferência tão mais eficiente quanto mais exoérgica for a reação. Por exemplo, a fotoxidação eficiente de S requer que o potencial de redução de S* seja menor que o de Q.

3 A energia de reorganização, o custo energético envolvido no rearranjo molecular do doador, do aceitador e do meio reacional durante a transferência de elétrons. A velocidade de transferência aumenta à medida que esta energia de reorganização é balanceada pela energia de Gibbs da reação.

A transferência de elétrons também pode ser estudada pela espectroscopia resolvida no tempo (Seção 17.7e). Os produtos oxidados e reduzidos têm freqüentemente espectros eletrônicos de absorção distintos daqueles dos compostos neutros dos quais se originam. Portanto, a presença rápida destas características no espectro de absorção, após a excitação por um pulso de um laser, pode ser considerada uma indicação de extinção por transferência de elétrons.

26.12 PROCESSOS FOTOQUÍMICOS COMPLEXOS

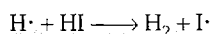
Muitos processos fotoquímicos têm mecanismos complexos que podem ser examinados à luz dos conceitos desenvolvidos até agora. Nesta seção, vamos considerar dois exemplos: reações fotoquímicas em cadeia e a fotossensibilização.

(a) Rendimento quântico global de uma reação fotoquímica

Em reações fotoquímicas complexas que envolvem processos secundários, como nas reações em cadeia iniciadas pela fotólise, muitas moléculas do reagente podem ser consumidas como resultado da absorção de um único fóton. O **rendimento quântico global**, Φ, destas reações é o número de moléculas de reagente que reagem em conseqüência da absorção de um fóton, e pode ser maior que 1. Na fotólise do HI, por exemplo, os processos são

$$\mathrm{HI} + h\nu \longrightarrow \mathrm{H}\cdot + \mathrm{I}\cdot$$

$$\mathrm{H}\cdot + \mathrm{HI} \longrightarrow \mathrm{H_2} + \mathrm{I}\cdot$$

$$\mathrm{I}\cdot + \mathrm{I}\cdot + \mathrm{M} \longrightarrow \mathrm{I_2} + \mathrm{M}^*$$

O rendimento quântico é 2, pois a absorção de um fóton leva à destruição de duas moléculas de HI. Numa reação em cadeia, Φ é muito grande, não sendo incomuns valores da ordem de 10^4. Nestes casos, a reação em cadeia opera como se fosse um amplificador químico da etapa inicial de dissociação.

Exemplo 26.6
Determinação do rendimento quântico de uma reação fotoquímica

Quando se irradia, durante 100 s, uma amostra de 4-heptanona com luz de 313 mm e potência de 50 W, em condições de absorção total, verifica-se a forma-

Exemplo 26.6 *(continuação)*
ção de 2,8 mmol de C_2H_4. Qual o rendimento quântico da formação do eteno?

Método Inicialmente, calculam-se os moles de fótons absorvidos no intervalo de tempo Δt; veja a propósito o Exemplo 11.1. Depois, divide-se o número de moles de eteno formado pelo número de moles de fótons absorvidos.

Resposta De acordo com o Exemplo 11.1, o número de moles de fótons absorvidos é

$$n = \frac{P\Delta t}{(hc/\lambda)N_A}$$

Se $n_{C_2H_4}$ for o número de moles de moléculas de eteno formadas, o rendimento quântico é

$$\Phi = \frac{n_{C_2H_4}}{n} = \frac{n_{C_2H_4} N_A hc}{\lambda P \Delta t} =$$

$$= \frac{(2{,}8\times10^{-3}\ \mathrm{mol})\times(6{,}022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}})}{(3{,}13\times10^{-7}\ \mathrm{m})\times(50\ \mathrm{J\,s^{-1}})\times(100\ \mathrm{s})}\times$$

$$\times(6{,}626\times10^{-34}\ \mathrm{J\,s})\times(2{,}997\times10^{8}\ \mathrm{m\,s^{-1}}) =$$

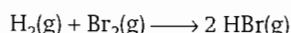
$$= 0{,}21$$

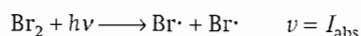
Exercício proposto 26.6
O rendimento quântico global de outra reação fotoquímica, a 290 mm, é de 0,30. Durante quanto tempo deve ser iluminada uma amostra, com uma fonte de 100 W da radiação mencionada, a fim de decompor 1,0 mol de moléculas?

[3,8 h]

(b) Leis de velocidade de reações fotoquímicas complexas

Como exemplo da incorporação de uma etapa de ativação fotoquímica num certo mecanismo, vejamos a reação de ativação fotoquímica

$$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\,HBr(g)$$

Em lugar da primeira etapa na reação térmica temos

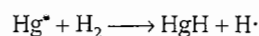
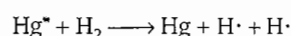
$$Br_2 + h\nu \longrightarrow Br\cdot + Br\cdot \qquad v = I_{abs}$$

onde I_{abs} é a taxa temporal de absorção dos fótons de freqüência apropriada, dividida pelo volume onde ocorre a absorção. Admitimos que o rendimento quântico primário para a fotodissociação do Br_2 é igual a 1. Conclui-se, então, que I_{abs} deve tomar o lugar de $k_i[Br_2][M]$ no esquema da reação térmica, e assim podemos escrever, pelo Exemplo 26.1, que

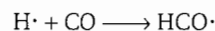
$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_p(1/k_t[M])^{1/2}[H_2][Br_2]\,I_{abs}^{1/2}}{[Br_2] + (k_r/k'_p)[HBr]} \qquad (26.39)$$

Esta equação mostra que a velocidade da reação depende do quadrado da intensidade da luz absorvida, o que se confirma experimentalmente.

(c) Fotossensibilização

As reações de uma molécula que não absorve diretamente a radiação eletromagnética podem ser estimuladas por outra molécula absorvedora da radiação e que pode transferir o excesso de energia para a primeira numa colisão. Exemplo desta **fotossensibilização** é a reação que se usa comumente para gerar O_2 excitado num tipo de tratamento de tumor conhecido como *terapia fotodinâmica*. Um outro exemplo é a reação usada para gerar hidrogênio atômico. O gás irradiado é hidrogênio contendo traços de vapor de mercúrio e a radiação é de 254 nm proveniente de uma lâmpada de descarga de mercúrio. Os átomos de Hg do vapor são excitados (a Hg*) pela absorção ressonante da radiação e depois colidem com as moléculas de H_2. As reações que se passam são:

$$Hg^* + H_2 \longrightarrow Hg + H\cdot + H\cdot$$
$$Hg^* + H_2 \longrightarrow HgH + H\cdot$$

A última reação é também a etapa de iniciação de outras reações fotossensibilizadas pelo mercúrio, como a da síntese do formaldeído a partir do monóxido de carbono e do hidrogênio:

$$H\cdot + CO \longrightarrow HCO\cdot$$
$$HCO\cdot + H_2 \longrightarrow HCHO + H\cdot$$
$$HCO\cdot + HCO\cdot \longrightarrow HCHO + CO$$

Observe que a última etapa é uma terminação por desproporcionamento e não por combinação.

CONCEITOS IMPORTANTES

Reações em cadeia

- ☐ reação em cadeia, uma reação onde o intermediário produzido numa etapa gera um intermediário numa etapa subseqüente, e assim sucessivamente
- ☐ propagadores da cadeia, os intermediários numa reação em cadeia
- ☐ reação em cadeia com radicais, uma reação em cadeia onde os propagadores de cadeia são radicais

26.1 As leis da cinética das reações em cadeia

- ☐ pirólise, decomposição térmica na ausência de ar
- ☐ mecanismo de Rice-Herzfeld, uma reação em cadeia para a decomposição térmica do CH_3CHO
- ☐ etapa de iniciação, uma etapa onde os propagadores são produzidos
- ☐ etapa de propagação, uma etapa onde um propagador da cadeia reage produzindo outro propagador
- ☐ etapa de terminação, uma reação onde os radicais se combinam e terminam uma cadeia ou a reação
- ☐ reação entre o hidrogênio e o bromo,

$$d[HBr]/dt = k[H_2][Br_2]^{3/2}/([Br_2] + k'[HBr])$$

- ☐ termólise, uma reação iniciada pelo aquecimento ou por fortes colisões intermoleculares
- ☐ etapa de retardação, uma etapa na reação em cadeia que reduz a velocidade líquida de formação de produtos

26.2 Explosões

- ☐ explosão térmica, uma reação muito rápida devido ao crescimento rápido da velocidade da reação com o aumento da temperatura
- ☐ explosão de cadeia ramificada, ocorre quando o número de centros da cadeia cresce exponencialmente
- ☐ etapa de ramificação, uma reação elementar que produz mais de um propagador da cadeia
- ☐ região de explosão, a condição (de pressão e temperatura) sob a qual ocorre a explosão

- ☐ primeiro limite de explosão, a pressão mínima, numa certa temperatura, em que ocorre a explosão
- ☐ segundo limite de explosão, a pressão máxima, numa certa temperatura, em que ocorre a explosão
- ☐ terceiro limite de explosão, a pressão mínima, numa certa temperatura, em que ocorre uma explosão térmica

Cinética da polimerização

- ☐ polimerização por condensação, uma reação de polimerização em que quaisquer dois monômeros presentes na mistura reacional podem se ligar, em qualquer instante, e o crescimento do polímero não está limitado às cadeias em formação
- ☐ polimerização em cadeia, uma reação de polimerização em que um monômero ativado ataca outro monômero, liga-se a ele e a unidade formada ataca outro monômero e assim sucessivamente

26.3 Polimerização por condensação

- ☐ grau de polimerização, o número médio de monômeros por unidade de polímero, $\langle n \rangle = 1/(1-p)$, onde p é o número médio de monômeros por molécula de polímero; $\langle n \rangle = 1 + kt[A]_0$

26.4 Polimerização em cadeia

- ☐ lei da cinética da polimerização em cadeia, $v = k[I]^{1/2}[M]$
- ☐ terminação mútua, uma reação elementar em que duas cadeias de radical, em crescimento, se combinam
- ☐ desproporcionamento (em polimerização), uma reação elementar em que um átomo de hidrogênio se transfere de uma cadeia para outra
- ☐ transferência de cadeia, uma reação elementar em que uma cadeia inicia nova cadeia às custas de uma outra que estava em crescimento
- ☐ comprimento cinético da cadeia, v, a razão entre o número de unidades do monômero que são consumidas por centro ativo produzido na etapa de iniciação; $v = k[M][I]^{-1/2}$

Catálise homogênea

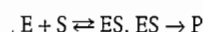
- ☐ catalisador, uma substância que acelera a reação mas não sofre nenhuma alteração química
- ☐ enzima, um catalisador biológico
- ☐ catalisador homogêneo, um catalisador na mesma fase que a mistura reacional
- ☐ catalisador heterogêneo, um catalisador numa fase diferente da fase da mistura reacional

26.5 Características da catálise homogênea

- ☐ catálise ácida, catálise pela transferência de um próton de um ácido para um substrato
- ☐ catálise básica, catálise pela transferência de um próton de um substrato para uma base

26.6 Catálise enzimática

- ☐ sítio ativo, a região da molécula de uma enzima onde a reação ocorre
- ☐ substrato, a espécie que reage na presença da enzima
- ☐ velocidade máxima, a maior velocidade de reação para uma dada concentração do substrato; $v_{máx} = k_b[E]_0$
- ☐ mecanismo de Michaelis-Menten, um mecanismo para reações catalisadas por enzimas,

$$E + S \rightleftarrows ES, \; ES \rightarrow P$$

- ☐ equação de Michaelis-Menten,

$$v = v_{máx}/(1 + K_M/[S]_0)$$

- ☐ constante de Michaelis,

$$K_M = (k_a' + k_b)/k_a$$

- ☐ gráfico de Lineweaver-Burk,

$$1/v = 1/v_{máx} + (K_M/v_{máx})(1/[S]_0)$$

- ☐ velocidade específica máxima (constante catalítica), o número de ciclos catalíticos realizados pelo sítio ativo num dado tempo dividido por este intervalo de tempo,

$$k_{cat} = v_{máx}/[E]_0$$

- ☐ eficiência catalítica, $\varepsilon = k_{cat}/K_M$
- ☐ inibição enzimática,

$$v = v_{máx}/(\alpha' + \alpha K_M/[S]_0), \; \alpha = 1 + [I]/K_I, \; \alpha' = 1 + [I]/K_I'$$

- ☐ inibição competitiva, inibição em que o inibidor se liga apenas ao sítio ativo da enzima; $\alpha > 1$ e $\alpha' = 1$
- ☐ inibição sem competição, inibição em que o inibidor se liga a um sítio da enzima afastado do sítio ativo, mas apenas se o substrato estiver presente; $\alpha = 1$ e $\alpha' > 1$
- ☐ inibição não-competitiva, inibição em que o inibidor se liga a um sítio distinto do sítio ativo; $\alpha > 1$ e $\alpha' > 1$

Reações oscilantes

26.7 Autocatálise

- ☐ autocatálise, a catálise de uma reação pelos produtos
- ☐ reação de Belousov-Zhabotinskii (reação de BZ), uma reação oscilante entre o bromato de potássio, ácido malônico e um sal de cério(IV) em solução ácida

26.8 Mecanismos autocatalíticos de reações oscilantes

- ☐ mecanismo de Lotka-Volterra, um modelo de uma reação que apresenta comportamento oscilatório
- ☐ condição de estado permanente, um estado de não-equilíbrio no qual o comportamento temporal de uma mistura reacional é mantido (com uma composição que pode oscilar regularmente)
- ☐ bruxelador, um modelo de reação que exibe comportamento oscilatório
- ☐ ciclo limite (atrator), uma trajetória comum para a qual um sistema migra
- ☐ oregonador, um modelo de uma reação que exibe comportamento oscilatório; um mecanismo para a reação de BZ

26.9 Biestabilidade

- ☐ biestabilidade, a habilidade de existir em dois estados permanentes

26.10 O caos na química

- ☐ caos determinístico, soluções espaciais e temporais que são previsíveis mas infinitamente sensíveis às condições iniciais
- ☐ duplicação de período, um processo no qual o sistema pode circular duas vezes antes que um par de concentrações iniciais seja restaurado
- ☐ atrator estranho, um caminho que nunca se repete nem se cruza

Fotoquímica

26.11 Cinética dos processos fotofísicos e fotoquímicos

- ☐ processo primário, um processo em que produtos são formados diretamente do estado excitado de um reagente
- ☐ processo secundário, um processo em que os produtos se originam de intermediários formados diretamente do estado excitado de um reagente
- ☐ rendimento quântico primário, ϕ, um número de eventos fotofísicos ou fotoquímicos que levam aos produtos primários dividido pelo número de fótons absorvidos pela molécula no mesmo intervalo,

$$\phi = v/I_{abs}$$

- ☐ tempo de vida de fluorescência observada,

$$\tau_0 = \phi_f/k_f$$

- ☐ extinção, diminuição do tempo de vida de um estado excitado
- ☐ gráfico de Stern-Volmer,

$$\phi_f/\phi = 1 + \tau_0 k_Q[Q]$$

- ☐ teoria de Förster, uma teoria de transferência de energia ressonante; eficiência

$$E_T = R_0^6/(R_0^6 + R^6)$$

- ☐ transferência de energia ressonante por fluorescência (FRET), uma técnica usada para medir distâncias em sistemas biológicos
- ☐ teoria de Marcus, uma teoria de transferência de elétrons

26.12 Processos fotoquímicos complexos

- ☐ rendimento quântico global, o número de moléculas de reagente consumidas por fóton absorvido
- ☐ fotossensibilização, um processo no qual um fóton é absorvido por outra molécula e a energia de excitação é transferida para a molécula de interesse

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Artigos de interesse geral

J. Andraos, How mathematics figures in chemistry: some examples. *J. Chem. Educ.* **76**, 258 (1999).

S. Bluestone and K.Y. Yan, A method to find the rate constants in chemical kinetics of a complex reaction. *J. Chem. Educ.* **72**, 884 (1995).

J.G. Eberhardt and E. Levin, A simplified integration technique for reaction rate laws of integral order in several substances. *J. Chem. Educ.* **72**, 193 (1995).

I.R. Epstein, The role of flow systems in far-from-equilibrium dynamics. *J. Chem. Educ.* **66**, 191 (1989).

R.J. Field, The language of dynamics. *J. Chem. Educ.* **66**, 188 (1989).

R.J. Field and F.W. Schneider, Oscillating chemical reactions and nonlinear dynamics. *J. Chem. Educ.* **66**, 195 (1989).

G.I. Gellene, Application of kinetic approximations to the $A + B \rightleftharpoons C$ reaction system. *J. Chem. Educ.* **72**, 196 (1995).

J.M. Goodman, How do approximations affect the solutions to kinetic equations? *J. Chem. Educ.* **76**, 275 (1999).

E. Hughes, Jr., Solving differential equations in kinetics by using power series. *J. Chem. Educ.* **66**, 46 (1989).

W. Jahnke and A.T. Winfree, Recipes for Belousov-Zhabotinskii reagents. *J. Chem. Educ.* **68**, 320 (1991).

K.J. Laidler, Rate-controlling step: a necessary or useful concept? *J. Chem. Educ.* **65**, 250 (1988).

S.R. Logan, Does a photochemical reaction

have a reaction order? *J. Chem. Educ.* **74**, 1303 (1997).

F. Mata-Perez and J.F. Perez-Benito, The kinetic rate law for autocatalytic reactions. *J. Chem. Educ.* **64**, 925 (1987).

D.B. Northrop, On the meaning of K_m and V/K in enzyme kinetics. *J. Chem. Educ.* 75, 1153 (1998).

R.M. Noyes, Some models of chemical oscillators. *J. Chem. Educ.* **66**, 190 (1989).

R.S. Ochs, Understanding enzyme inhibition. *J. Chem. Educ.* 77, 1453 (2000).

E. Peacock-López, Introduction to chemical oscillation using a modified Lotka model. *Chem. Educator* **5**, 216 (2000).

R.T. Raines and D.E. Hansen, An intuitive approach to steady-state kinetics. *J. Chem. Educ.* **65**, 757 (1988).

H.G. Schuster, Chaotic phenomena. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **3**, 189. VCH, New York (1992).

A.F. Shaaban, The integrated rate equation of the nitric oxide-oxygen reaction. *J. Chem. Educ.* **67**, 869 (1990).

L.J. Solzberg, Self-organization in chemistry. *J. Chem. Educ.* **66**, 187 (1989).

J.N. Spencer, Competitive and coupled reactions. *J. Chem. Educ.* **69**, 281 (1992).

G.F. Swiegers, Applying the principles of chemical kinetics to population growth problems. *J. Chem. Educ.* 70, 364 (1993).

X. Tan, S. Lindenbaum, and N. Meltzer, A unified equation for chemical kinetics. *J. Chem. Educ.* **71**, 566 (1994).

S. Toby and F.S. Toby, The simulation of dynamic systems. *J. Chem. Educ.* **76**, 1584 (1999).

Textos e fontes de dados e informações

M. Boudart, *Kinetics of chemical processes*. Butterworth, London (1991).

C.H. Bamford, C.F. Tipper, and R.G. Compton (ed.), *Comprehensive chemical kinetics*, Vols 1–38. Elsevier, Amsterdam (1969–2001).

M.P. Cady and C.A. Trapp, *A Mathcad primer for physical chemistry*. Oxford University Press (1999).

I.M. Campbell, *Introduction to synthetic polymers*. Oxford University Press (1997).

C.E. Carraher, Jr., *Seymour/Carraher's polymer chemistry*. Marcel Dekker (2000).

I.R. Epstein and J.A. Pojman, *An introduction to nonlinear chemical dynamics*. Oxford University Press (1998).

A. Fersht, *Structure and mechanism in protein science: a guide to enzyme catalysis and protein folding*. W.H. Freeman, New York (1999).

W.M. Horspool and P.-S. Song (ed.), *CRC handbook of organic photochemistry and photobiology*. CRC Press, Boca Raton (1995).

D.R. Lide (ed.), *CRC handbook of chemistry and physics*, Section 5. CRC Press, Boca Raton (2000).

J.C. Lindon, G.E. Tranter, and J.L. Holmes (ed.), *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. Academic Press, San Diego (2000).

S.R. Logan, *Chemical kinetics*. Longman, Harlow (1996).

S.L. Murov, I. Carmichael, and G.L. Hug, *Handbook of photochemistry*. Marcel Dekker, New York (1993).

NDRL/NIST solution kinetics database, NIST standard reference database 40, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (1994). The URL is available on the web site for this book.

NIST chemical kinetics database, NIST standard reference database 17, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (1998). The URL is available on the web site for this book.

M.J. Pilling and P.W. Seakins, *Reaction kinetics*. Oxford University Press (1996).

S.K. Scott, *Oscillations, waves, and chaos in chemical kinetics*. Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press (1994).

J.I. Steinfeld, J.S. Francisco, and W.L. Hase, *Chemical kinetics and dynamics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs (1998).

N.J. Turro, *Modern molecular photochemistry*. University Science Books, Sausalito (1991).

G.R. Van Hecke and K.K. Karukstis, *A guide to lasers in chemistry*. Jones and Bartlett, Boston (1998).

K.E. van Holde, W.C. Johnson and P.H. Ho, *Principles of physical biochemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River (1998).

D. Voet and J.G. Voet, *Biochemistry*. Wiley, New York (1995).

R.P. Wayne, *Principles and applications of photochemistry*. Oxford University Press (1988).

C.E. Wayne and R.P. Wayne, *Photochemistry*. Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press (1996).

EXERCÍCIOS

Questões teóricas

26.1 (a) Identifique as etapas de iniciação, propagação, retardação, inibição e terminação nos seguintes mecanismos em cadeia:

(a) (1) $AH \longrightarrow A\cdot + H\cdot$

(2) $A\cdot \longrightarrow B\cdot + C$

(3) $AH + B\cdot \longrightarrow A\cdot + D$

(4) $A\cdot + B\cdot \longrightarrow P$

(b) (1) $A_2 \longrightarrow A\cdot + A\cdot$

(2) $A\cdot \longrightarrow B\cdot + C$

(3) $A\cdot + P \longrightarrow B\cdot$

(4) $A\cdot + B\cdot \longrightarrow P$

26.1 (b) Lembrando a distinção entre os mecanismos da polimerização por condensação e da polimerização em cadeia, descreva formas pelas quais seja possível controlar a massa molar de um polímero manipulando-se os parâmetros cinéticos da polimerização.

26.2 (a) Discuta as características, vantagens e limitações do mecanismo de Michaelis-Menten de ação enzimática.

26.2 (b) Faça a distinção entre a inibição enzimática competitiva, sem competição e não-competitiva. Discuta como estes modelos de inibição podem ser detectados experimentalmente.

26.3 (a) Como a autocatálise leva a oscilações químicas?

26.3 (b) Faça a distinção entre uma aproximação de estado permanente e uma condição de estado permanente. Discuta o papel da biestabilidade.

26.4 (a) Faça a distinção entre o rendimento quântico primário e o rendimento quântico global de uma re-

ação química. Descreva um procedimento experimental para a determinação do rendimento quântico.

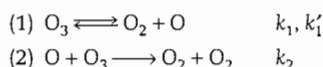
26.4 (b) Discuta os procedimentos experimentais que permitem diferenciar a extinção por transferência de energia, por colisão ou por transferência de elétrons.

Exercícios numéricos

Nos exercícios e problemas seguintes, recomenda-se que as constantes de velocidade sejam identificadas pelo número da etapa do mecanismo da reação e que as constantes das reações inversas sejam identificadas pelo número da etapa e por uma linha.

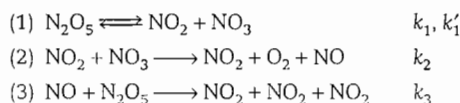
26.5 (a) Deduza a lei da cinética da decomposição do ozônio nas reações $2\ O_3(g) \rightarrow 3\ O_2(g)$, com base no seguinte mecanismo:

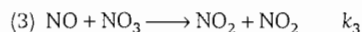
(1) $O_3 \rightleftharpoons O_2 + O$ $\quad k_1, k_1'$

(2) $O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$ $\quad k_2$

26.5 (b) Com base no mecanismo seguinte, justifique a lei de velocidade $v = k[N_2O_5]$ que se observa para a reação de decomposição $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$.

(1) $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$ $\quad k_1, k_1'$

(2) $NO_2 + NO_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 + NO$ $\quad k_2$

(3) $NO + N_2O_5 \longrightarrow NO_2 + NO_2 + NO_2$ $\quad k_3$

26.6 (a) Um mecanismo ligeiramente diferente do mencionado no Exercício 26.5b também foi proposto para a decomposição do N_2O_5. A diferença é que neste mecanismo a última etapa é substituída por

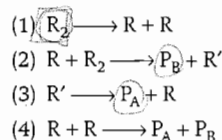
(3) $NO + NO_3 \longrightarrow NO_2 + NO_2$ $\quad k_3$

Mostre que este mecanismo leva à mesma lei da cinética da reação.

26.6 (b) Seja o seguinte mecanismo para a decomposição térmica de R_2:

(1) $R_2 \longrightarrow R + R$

(2) $R + R_2 \longrightarrow P_B + R'$

(3) $R' \longrightarrow P_A + R$

(4) $R + R \longrightarrow P_A + P_B$

em que R_2, P_A, P_B são hidrocarbonetos estáveis e R e R′ são radicais. Ache a dependência entre a velocidade de decomposição de R_2 e a concentração de R_2.

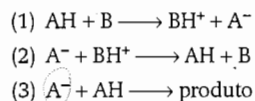
26.7 (a) Com base na Fig. 26.3, determine o intervalo de pressão da explosão com ramificação da cadeia na reação entre o hidrogênio e o oxigênio a 800 K.

26.7 (b) Com base na Fig. 26.3, determine o intervalo de pressão da explosão com cadeia ramificada na reação entre o hidrogênio e o oxigênio a (a) 700 K e (b) 900 K.

26.8 (a) A reação de condensação da propanona, $(CH_3)_2CO$, em solução aquosa, é catalisada por bases, B, que reagem reversivelmente com acetona e formam o carbânion $C_3H_5O^-$. Este carbânion reage então com uma molécula de propanona para dar o produto. Uma versão simplificada do mecanismo é

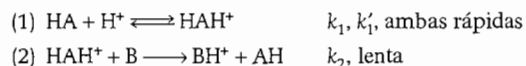
(1) $AH + B \longrightarrow BH^+ + A^-$

(2) $A^- + BH^+ \longrightarrow AH + B$

(3) $A^- + AH \longrightarrow$ produto

onde AH simboliza a propanona e A^- o carbânion. Com a aproximação do estado permanente, determine a concentração do carbânion e deduza a equação da velocidade de formação do produto.

26.8 (b) Seja a reação catalisada por ácidos

(1) $HA + H^+ \rightleftharpoons HAH^+$ $\quad k_1, k_1'$, ambas rápidas

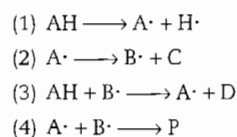
(2) $HAH^+ + B \longrightarrow BH^+ + AH$ $\quad k_2$, lenta

Deduza a lei de velocidade e mostre que pode ser independente da concentração $[H^+]$.

26.9 (a) Seja o seguinte mecanismo de reação em cadeia:

(1) $AH \longrightarrow A\cdot + H\cdot$

(2) $A\cdot \longrightarrow B\cdot + C$

(3) $AH + B\cdot \longrightarrow A\cdot + D$

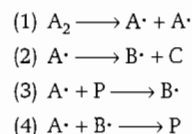
(4) $A\cdot + B\cdot \longrightarrow P$

Com a aproximação do estado permanente, mostre que a decomposição do AH é de primeira ordem no AH.

26.9 (b) Seja o seguinte mecanismo de reação em cadeia:

(1) $A_2 \longrightarrow A\cdot + A\cdot$

(2) $A\cdot \longrightarrow B\cdot + C$

(3) $A\cdot + P \longrightarrow B\cdot$

(4) $A\cdot + B\cdot \longrightarrow P$

Com a aproximação do estado permanente, deduza a lei da cinética do consumo de A_2.

26.10 (a) A 25 °C, a conversão enzimática de um substrato tem a constante de Michaelis igual a 0,035 mol

L^{-1}. A velocidade da reação é de $1{,}15 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} s^{-1} quando a concentração do substrato é de 0,110 mol L^{-1}. Qual o máximo de velocidade nessa enzimólise?

26.10 (b) A 25 °C, a conversão enzimática de um substrato tem a constante de Michaelis igual a 0,042 mol L^{-1}. A velocidade da reação é de $2{,}45 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} s^{-1} quando a concentração do substrato é de 0,890 mol L^{-1}. Qual o máximo de velocidade nessa enzimólise?

26.11 (a) Numa reação fotoquímica $A \rightarrow 2\,B + C$, o rendimento quântico, com luz de 500 nm, é de $2{,}1 \times 10^2$ mol einstein^{-1}. Depois de uma exposição de 300 mmoles de A à luz mencionada, observa-se a formação de 2,28 mmoles de B. Quantos fótons foram absorvidos por A? (1 einstein = 1 mol de fótons.)

26.11 (b) Numa reação fotoquímica $A \rightarrow B + C$, o rendimento quântico, com luz de 500 nm, é de $1{,}2 \times 10^2$ mol einstein^{-1}. Depois de uma exposição de 200 mmoles de A à luz mencionada, observa-se a formação de 1,77 mol de B. Quantos fótons foram absorvidos por A? (1 einstein = 1 mol de fótons.)

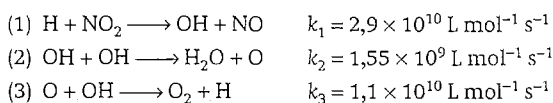
26.12 (a) Numa experiência para a determinação do rendimento quântico de uma reação fotoquímica, a substância absorvedora foi exposta, durante 45 min, à luz de 490 nm de uma fonte de 100 W. A intensidade da luz transmitida pela amostra era igual a 40% da intensidade da luz incidente. Em virtude da irradiação, houve a decomposição de 0,344 mol da substância absorvedora. Determine o rendimento quântico.

26.12 (b) Numa experiência para a determinação do rendimento quântico de uma reação fotoquímica, a substância absorvedora foi exposta, durante 28,0 min, à luz de 320 nm de uma fonte de 87,5 W. A intensidade da luz transmitida pela amostra era igual a 0,257 vez a intensidade da luz incidente. A irradiação provocou a decomposição de 0,324 mol da substância absorvedora. Determine o rendimento quântico.

PROBLEMAS†

Problemas numéricos

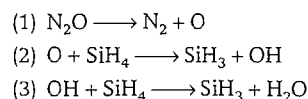
26.1 Na investigação das reações de combustão são importantes as concentrações dos átomos de H e dos radicais OH. Medidas feitas num sistema em escoamento, com a determinação dos radicais pela ressonância do spin do elétron, proporcionaram informações sobre as reações

(1) $H + NO_2 \longrightarrow OH + NO$ $\quad k_1 = 2{,}9 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
(2) $OH + OH \longrightarrow H_2O + O$ $\quad k_2 = 1{,}55 \times 10^{9}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
(3) $O + OH \longrightarrow O_2 + H$ $\quad k_3 = 1{,}1 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$

(J.N. Bradley, W. Hack, K. Hoyermann e H.G. Wagner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* I, 1889 (1973)). Com a concentração inicial do H atômico igual a $4{,}5 \times 10^{-10}$ mol cm^{-3} e a do NO_2 igual a $5{,}6 \times 10^{-10}$ mol cm^{-3}, calcule as concentrações de O, O_2 e OH em função do tempo, no intervalo de 0 a 10 ns, e faça as curvas correspondentes.

26.2 Numa investigação da reação entre o O atômico e o Cl_2 (J.N. Bradley, D.A. Whytock e T.A. Zaleski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* I, 1251 (1973)), em pressões de cloro elevadas, obtiveram-se gráficos retilíneos quando se plotou $\ln([O]_0/[O])$ contra a distância l ao longo do tubo de escoamento da mistura reacional. A concentração $[O]_0$ é a do oxigênio na pressão nula de cloro. Sabendo que a velocidade do escoamento da mistura no tubo de medida era de 6,66 m s^{-1} e sendo dadas as informações da tabela seguinte, determine a constante de velocidade da reação $O + Cl_2 \rightarrow ClO + Cl$.

l/cm	0	2	4	6	8
$\ln([O]_0/[O])$	0,27	0,31	0,34	0,38	0,45
l/cm	10	12	14	16	18
$\ln([O]_0/[O])$	0,46	0,50	0,55	0,56	0,60

com $[O]_0 = 3{,}3 \times 10^{-8}$ mol L^{-1}, $[Cl_2] = 2{,}54 \times 10^{-7}$ mol L^{-1}, $p = 1{,}70$ Torr.

26.3‡ J.D. Chapple-Sokol, C.J. Giunta e R.G. Gordon (*J. Electrochem. Soc.* **136**, 2993 (1989)) propuseram o seguinte mecanismo de cadeia de radicais para as etapas iniciais da oxidação em fase gasosa do silano pelo óxido nitroso:

(1) $N_2O \longrightarrow N_2 + O$
(2) $O + SiH_4 \longrightarrow SiH_3 + OH$
(3) $OH + SiH_4 \longrightarrow SiH_3 + H_2O$

† Os problemas com o símbolo ‡ foram propostos por Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady.

(4) $SiH_3 + N_2O \longrightarrow SiH_3O + N_2$
(5) $SiH_3O + SiH_4 \longrightarrow SiH_3OH + SiH_3$
(6) $SiH_3 + SiH_3O \longrightarrow (H_3Si)_2O$

Identifique o papel de cada etapa na cadeia. Com a aproximação do estado permanente, mostre que a lei da cinética do consumo do SiH_4 (desde que k_1 e k_6 sejam, em certo sentido, pequenas) é:

$$\frac{d[SiH_4]}{dt} = -k[N_2O][SiH_4]^{1/2}$$

26.4‡ Nos anos mais recentes, os compostos de arilmercúrio têm assumido papéis importantes nas sínteses orgânicas pela capacidade de acomodar quase todos os grupos funcionais orgânicos e pela estabilidade química e térmica que possuem. Y. Wang (*Int. J. Chem. Kinet.* **25**, 91 (1993)) estudou a cinética e o mecanismo da dimerização de arilmercúrios (A), com as fórmulas XC_6H_4HgCl (onde X = H, *p*-CH_3, *m*-CH_3, *o*-CH_3, *p*-Cl e outros substituintes) catalisadas pelo $[ClRh(CO_2)_2]$ (simbolizado por C) em hexametilfosforoamida (sigla em inglês HMPA). A dimerização, em cada caso, tem a equação 2 ArHgCl → ArAr + $HgCl_2$ + Hg e os gráficos de $x/([A]_0 - x)$, onde x, a molaridade do composto de arilmercúrio que reagiu, e $[A]_0$, a molaridade inicial, são lineares em função do tempo. Seja $[A]_0 = 0{,}100$ mol L^{-1} e $[C] = 5{,}00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}. Os dados de concentração em função do tempo, a 60 °C, para os compostos com X = H e Cl são

X = H $x/([A]_0 - x)$	0,14	0,48	0,63	0,84	1,12
t/min	25	85	115	150	205
X = *p*-Cl $x/([A]_0 - x)$	0,04	0,27	0,60	1,05	
t/min	30	123	236	405	

Resultados semelhantes foram obtidos com outros compostos da mesma série. (a) Faça o gráfico dos dados e confirme a ordem da reação. Uma cinética de primeira ordem integrada ofereceria um bom ajuste dos dados? (b) O mecanismo sugerido para a reação é

(1) $[ClRh(CO)_2]_2 + ArHgCl \rightleftharpoons [ArRh(CO)_2]_2 + HgCl_2$ k_1, k_1', rápida
(2) $[ArRh(CO)_2]_2 + ArHgCl \rightleftharpoons Ar_2Rh(CO)_2HgCl$ k_2, k_2', lenta
(3) $Ar_2Rh(CO)_2HgCl \longrightarrow [ClRh(CO)_2]_2 + ArAr + Hg$ k_3, rápida

Deduza a equação da velocidade de desaparecimento do ArHgCl e determine as condições em que o mecanismo é compatível com os resultados experimentais.

26.5‡ A formação da água já foi estudada muitas vezes e continua a ser investigada. Apesar de muitos estudos, não há concordância generalizada sobre o mecanismo. Sabe-se que as explosões ocorrem em certos valores críticos da pressão e por isso qualquer mecanismo, para ser aceito, deve ser compatível com a existência destes limites críticos de explosão. Um destes mecanismos é o do Exemplo 26.2. Outro é o seguinte

(1) $H_2 \longrightarrow H + H$
(2) $H + O_2 \longrightarrow OH + O$
(3) $O + H_2 \longrightarrow OH + H$
(4) $H + O_2 \longrightarrow HO_2$
(5) $HO_2 + H_2 \longrightarrow H_2O + OH$
(6) HO_2 + parede ⟶ destruição
(7) H + M ⟶ destruição

De maneira semelhante à do Exemplo 26.2, determine se este mecanismo pode levar ou não a explosões, em condições apropriadas.

26.6‡ Durante muitos anos aceitou-se que a reação $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\,HI(g)$ e sua inversa eram reações elementares bimoleculares. Porém, J.H. Sullivan (*J. Chem. Phys.* **46**, 73 (1967)) sugeriu o seguinte mecanismo, apresentado originalmente por M. Bodenstein (*Z. Physik. Chem.* **29**, 56 (1898)), que explicaria mais exatamente os resultados experimentais:

(1) $I_2 \longrightarrow I + I$ k_1, k_1'
(2) $I + I + H_2 \longrightarrow HI + HI$ k_2

Dê a equação da cinética da formação do HI com base neste mecanismo. Em que condições a lei da cinética se reduz à do mecanismo originalmente aceito?

26.7 Muitos métodos podem ser usados para determinar o número de fótons absorvidos por uma amostra, sendo clássica a actinometria química. A decomposição do ácido oxálico, $(COOH)_2$, na presença do sulfato de uranila, $(UO_2)SO_4$, avança conforme a seqüência

(1) $UO^{2+} + h\nu \longrightarrow (UO^{2+})^{\bullet}$
(2) $(UO^{2+})^{\bullet} + (COOH)_2 \longrightarrow UO^{2+} + H_2O + CO_2 + CO$

O rendimento quântico é de 0,53 no comprimento de onda da luz excitadora. O ácido oxálico remanescente na solução pode ser titulado (pelo $KMnO_4$), e é fácil então determinar o número de fótons incidentes pelo cálculo do ácido decomposto. Numa certa experiência, a solução actinométrica tinha 5,232 g

de ácido oxálico anidro e 25,0 cm^3 de água (juntamente com o sal de uranila). Depois de uma exposição por 300 s, a solução foi titulada por $KMnO_4$ (aq) 0,212 M. Foram então consumidos 17,0 cm^3 desta solução para oxidar o ácido remanescente. Qual a taxa de incidência de fótons sobre a amostra, no comprimento de onda da luz utilizada? Dê a resposta em fótons por segundo e em einsteins por segundo.

26.8 Quando a benzofenona é iluminada por luz ultravioleta, é excitada para um estado singleto. Este estado passa rapidamente para outro, tripleto, que emite radiação de fosforescência. A trietilamina atua como agente de extinção de fosforescência do tripleto. Numa experiência com solução da benzofenona em metanol, a intensidade da fosforescência variou com a concentração da amina conforme a tabela seguinte. Uma fotólise relâmpago mostrou que a meia-vida da fluorescência, na ausência do agente de extinção, é de 29 μs. Qual o valor de k_q?

$[Q]/(mol\ L^{-1})$	0,0010	0,0050	0,0100
I_f/(unidades arbitrárias)	0,41	0,25	0,16

26.9 A extinção de um estado eletronicamente excitado do Hg pelo N_2 é descrita a seguir

$$Hg^*(g) + N_2(g, v = 0) \longrightarrow Hg(g) + N_2(g, v = 1)$$

Neste processo, a transferência de energia do Hg* excita vibracionalmente o N_2. Medições do tempo de vida da fluorescência de amostras de Hg com e sem N_2 forneceram os seguintes resultados (T = 300 K):

$p_{N_2} = 0,0$ atm

Intensidade relativa da fluorescência	1,000	0,606	0,360	0,22	0,135
$\tau/\mu s$	0,0	5,0	10,0	15,0	20,0

$p_{N_2} = 9,74 \times 10^{-4}$ atm

Intensidade relativa da fluorescência	1,000	0,585	0,342	0,200	0,117
$\tau/\mu s$	0,0	3,0	6,0	9,0	12,0

Admitindo que os gases se comportem idealmente, determine a constante de velocidade para o processo de transferência de energia.

26.10 A teoria de Förster da transferência ressonante de energia e a base da técnica de FRET podem ser testadas realizando-se medidas da fluorescência de uma série de compostos, onde um doador e um aceitador de energia estão ligados por um ligante molecular rígido de comprimento L, conhecido e variável. L. Styrer e R.P. Haugland (*Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **58**, 719 (1967)) obtiveram os seguintes dados de uma família de compostos de composição geral dansyl-(L-prolyl)$_n$-naftila, na qual a distância entre o doador naftila e o aceitador dansyl varia de 1,2 nm a 4,6 nm pelo aumento do número de unidades prolyl no ligante:

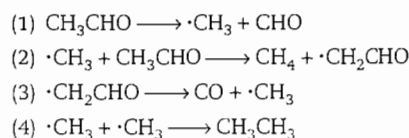
R/nm	1,2	1,5	1,8	2,8	3,1	3,4	3,7	4,0	4,3	4,6
E_T	0,99	0,94	0,97	0,82	0,74	0,65	0,40	0,28	0,24	0,16

Os dados obtidos são adequadamente descritos pela Eq. 26.36? Em caso afirmativo, qual é o valor de R_0 para o par naftila-dansyl?

Problemas teóricos

26.11 O mecanismo de Rice-Herzfeld para a desidrogenação do etano foi dado na Seção 26.1, e observou-se que leva a uma cinética de primeira ordem. Confirme esta observação e determine as aproximações que levam à lei de velocidade mencionada. Como é possível alterar as condições do sistema reacional de modo que a reação exiba ordens diferentes?

26.12 Para a decomposição térmica do acetaldeído (etanal) foi proposto o seguinte mecanismo:

(1) $CH_3CHO \longrightarrow \cdot CH_3 + CHO$
(2) $\cdot CH_3 + CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + \cdot CH_2CHO$
(3) $\cdot CH_2CHO \longrightarrow CO + \cdot CH_3$
(4) $\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3$

Ache a expressão da velocidade de formação do metano e a do desaparecimento do acetaldeído.

26.13 Determine a expressão do desvio médio quadrático, $\{\langle M^2\rangle - \langle \overline{M}\rangle^2\}^{1/2}$, da massa molar de um polímero de condensação em termos de p e deduza a dependência entre este desvio e o tempo.

26.14 Calcule a razão entre a massa molar média cúbica e a massa molar média quadrática de um polímero em termos (a) da fração p e (b) do comprimento da cadeia.

26.15 Calcule o comprimento polimérico médio de um polímero produzido por um mecanismo de cadeia, onde a terminação ocorre por uma reação de desproporcionamento da forma $M\cdot + \cdot M \rightarrow M + :M$.

26.16 Deduza a expresssão, dependente do tempo, do grau de polimerização exato, na qual a reação é ácido-catalisada pelo grupo ácido funcional —COOH, A lei de velocidade é $d[A]/dt = -k[A]^2[OH]$.

26.17 Uma reação autocatalítica $A \rightarrow P$ tem a lei de velocidade $d[P]/dt = k[A]^2[P]$. Resolva a equação sendo $[A]_0$ e $[P]_0$ as concentrações iniciais. Determine o instante em que a velocidade atinge o máximo.

26.18 Outra reação com a estequiometria $A \rightarrow P$ tem a lei de velocidade $d[P]/dt = k[A][P]^2$. Integre esta equação com as concentrações iniciais $[A]_0$ e $[P]_0$. Determine o instante em que essa velocidade atinge o máximo.

26.19 Escreva um programa de computador para a integração das equações de Lotka-Volterra, tendo como saída o gráfico da concentração de Y contra a de X. Analise as conseqüências da variação das condições iniciais. Identifique as condições (isto é, as concentrações de X e de Y) correspondentes ao estado estacionário das equações de Lotka-Volterra (o ponto no centro das órbitas).

26.20 Ache as equações globais de velocidade em termos de X e Y no mecanismo do oregonador e analise as propriedades periódicas das soluções.

26.21 Não é possível aproveitar considerações de equilíbrio quando uma reação estiver sendo estimulada pela absorção de luz. Assim, as concentrações de produtos e reagentes, no estado permanente, podem ser muito diferentes das concentrações no equilíbrio. Por exemplo, suponhamos que a reação $A \rightarrow B$ é estimulada pela absorção de luz, cuja velocidade de absorção por unidade de volume é I_a e que a reação inversa $B \rightarrow A$ é bimolecular e de segunda ordem com a velocidade $k[B]^2$. Qual a concentração de B no estado permanente? Por que este estado "fotoestacionário" é diferente do estado de equilíbrio?

26.22 Deduza a expressão da velocidade de desaparecimento da espécie química A na reação fotoquímica cujo mecanismo é:

(1) iniciação com luz de intensidade I: $A \longrightarrow R\cdot + R\cdot$
(2) propagação: $A + R\cdot \longrightarrow R\cdot + B$
(3) terminação: $R\cdot + R\cdot \longrightarrow R_2$

Mostre, então, que as medidas de velocidade darão somente uma combinação entre k_2 e k_3 se for atingido um estado permanente, mas que as duas constantes podem ser determinadas se o estado permanente não for atingido.

26.23 A cloração fotoquímica do clorofórmio, em fase gasosa, obedece à cinética $d[CCl_4]/dt = k[Cl_2]^{1/2}I_a^{1/2}$. Imagine um mecanismo que leve a esta lei quando a pressão do cloro for grande.

26.24 A fotólise do $Cr(CO)_6$ na presença de certas moléculas M pode levar à seguinte seqüência de reações:

(1) $Cr(CO)_6 + h\nu \longrightarrow Cr(CO)_5 + CO$
(2) $Cr(CO)_5 + CO \longrightarrow Cr(CO)_6$
(3) $Cr(CO)_5 + M \longrightarrow Cr(CO)_5M$
(4) $Cr(CO)_5M \longrightarrow Cr(CO)_5 + M$

Imagine que a intensidade da luz absorvida é tão pequena que $I << k_4[Cr(CO)_5M]$. Ache o fator f na equação $d[Cr(CO)_5M]/dt = -f[Cr(CO)_5M]$. Mostre que o gráfico de $1/f$ contra [M] deve ser retilíneo.

Aplicações: à biologia e às ciências ambientais

26.25 Os modelos de crescimento de populações são semelhantes aos dos mecanismos de reações. Num modelo devido a Malthus (1798) a variação da população N do planeta, em função do tempo, é dada por dN/dt = nascimentos − falecimentos. O número de nascimentos e o de falecimentos é proporcional à população, com as constantes de proporcionalidade b e d. Obtenha a lei de velocidade integrada. Como se ajustam os seguintes dados (muito aproximados) da população do planeta a esse modelo?

Ano	1750	1825	1922	1960	1974	1987	2000
$N/10^9$	0,5	1	2	3	4	5	6

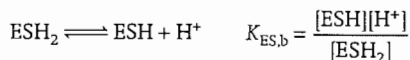
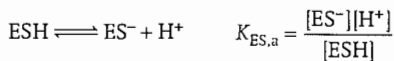
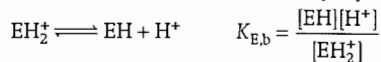
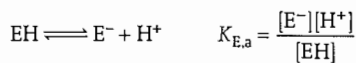
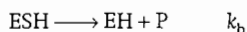
26.26 Muitas reações catalisadas por enzimas são consistentes com uma versão modificada do mecanismo de Michaelis-Menten, na qual a segunda etapa é também reversível. Obtenha uma expressão para a velocidade de formação do produto segundo este mecanismo e obtenha o comportamento limite para grandes e pequenas concentrações do substrato.

26.27 A velocidade inicial de produção de O_2 pela ação de uma enzima num substrato foi medida para uma faixa de concentrações do substrato; os dados são apresentados a seguir. Calcule a constante de Michaelis para a reação.

$[S]/(mol\ L^{-1})$	0,050	0,017	0,010	0,0050	0,0020
$v/(mm^3\ min^{-1})$	16,6	12,4	10,1	6,6	3,3

26.28 As reações enzimáticas são algumas vezes analisadas através de um *gráfico de Eadie-Hofstee*, onde $v/[S]_0$ é plotado contra v. Utilizando o mecanismo simples de Michaelis-Menten, obtenha uma relação entre $v/[S]_0$ e v. Discuta como os valores de K_M e $v_{máx}$ são obtidos pela análise do gráfico de Eadie-Hofstee.

26.29 Em geral, a eficiência catalítica de uma enzima depende do pH do meio em que ela opera. Uma forma de levar em conta este comportamento é propor que a enzima e o complexo enzima-substrato são ativos apenas em estados de protonação específicos. Esta situação pode ser resumida no seguinte mecanismo:

$$\mathrm{EH + S \rightleftharpoons ESH} \qquad k_a, k'_a$$
$$\mathrm{ESH \longrightarrow EH + P} \qquad k_b$$
$$\mathrm{EH \rightleftharpoons E^- + H^+} \qquad K_{E,a} = \frac{[E^-][H^+]}{[EH]}$$
$$\mathrm{EH_2^+ \rightleftharpoons EH + H^+} \qquad K_{E,b} = \frac{[EH][H^+]}{[EH_2^+]}$$
$$\mathrm{ESH \rightleftharpoons ES^- + H^+} \qquad K_{ES,a} = \frac{[ES^-][H^+]}{[ESH]}$$
$$\mathrm{ESH_2 \rightleftharpoons ESH + H^+} \qquad K_{ES,b} = \frac{[ESH][H^+]}{[ESH_2]}$$

onde apenas as formas EH e ESH são ativas. (a) Para o mecanismo apresentado, mostre que

$$v = \frac{v'_{máx}}{1 + K'_M[S]_0}$$

com

$$v'_{máx} = \frac{v_{máx}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{ES,b}} + \frac{K_{ES,a}}{[H^+]}} \qquad K'_M = K_M \frac{1 + \frac{[H^+]}{K_{E,b}} + \frac{K_{E,a}}{[H^+]}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{ES,b}} + \frac{K_{ES,a}}{[H^+]}}$$

e $v_{máx}$ e K_M correspondem à forma EH da enzima. (b) Faça um gráfico de $v_{máx}$ contra o pH, com os valores de pH variando e 0 a 14, para uma reação hipotética onde $v_{máx} = 1{,}0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} s^{-1}, $K_{ES,b} = 1{,}0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} e $K_{ES,a} = 1{,}0 \times 10^{-8}$ mol L^{-1}. Há um valor de pH para o qual $v'_{máx}$ alcança um valor máximo? Em caso afirmativo, determine o pH. (c) Refaça o gráfico da parte (b) usando o mesmo valor de $v_{máx}$, mas $K_{ES,b} = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} e $K_{ES,a} = 1{,}0 \times 10^{-10}$ mol L^{-1}. Explique qualquer diferença que apareça entre os dois gráficos.

26.30 Os seguintes resultados foram obtidos quando a velocidade de uma enzimólise foi acompanhada (a) sem inibidor, (b) com inibidor numa concentração de 15 μmol L^{-1}:

$[S]_0/(10^{-4}$ mol L$^{-1})$	1,0	3,0	7,0	12,0	18,0
(a) $v/(\mu$mol L^{-1} s$^{-1})$	0,49	0,95	1,3	1,5	1,6
(b) $v/(\mu$mol L^{-1} s$^{-1})$	0,27	0,52	0,71	0,81	0,86

A inibição é competitiva, sem competição ou não-competitiva?

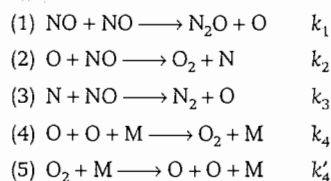
26.31 Muitos processos biológicos e bioquímicos envolvem etapas autocatalíticas. No modelo SIR da disseminação e declínio de moléstias infecciosas, a população é dividida em três classes: a dos suscetíveis, S, que podem ser infectados, a dos infectados, I, portadores e transmissores da infecção, e a dos removidos, R, que ou foram infectados, mas se curaram, ou faleceram, ou são imunes, ou estão isolados. Neste modelo valem as seguintes equações:

$$\frac{dS}{dt} = -rSI \qquad \frac{dI}{dt} = rSI - aI \qquad \frac{dR}{dt} = aI$$

Quais as etapas autocatalíticas? Ache a razão a/r que determina se a doença irá se disseminar (transformando-se numa epidemia) ou irá desaparecer. Mostre que uma população constante está implícita neste modelo, isto é, que S + I + R = N, significando que a escala de tempo dos nascimentos, das mortes por outras causas que não a infecção e da migração é, por hipótese, grande em comparação com a dos parâmetros associados à moléstia.

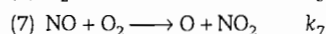
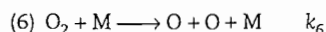
26.32‡ A radiação ultravioleta fotolisa o O_3 a O_2 e O. Determine a velocidade de consumo de ozônio pela radiação de 305 nm numa camada da estratosfera com espessura de 1 km. O rendimento quântico é de 0,94, a 220 K, a concentração do ozônio é de 8×10^{-9} mol L^{-1}, o coeficiente de absorção molar é de 260 L mol^{-1} cm^{-1} e o fluxo da radiação de 305 nm é de aproximadamente 1×10^{14} fótons cm^{-2} s^{-1}. Os dados são de W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb e M.J. Molina, *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling: Evaluation Number 11*, JPL Publication 94-26 (1994).

26.33‡ Em virtude da importância que tem na química da atmosfera, a decomposição térmica do óxido nítrico, $2NO(g) \rightarrow N_2(g) + O_2(g)$, é uma das reações em fase gasosa mais estudadas. O mecanismo em geral aceito é o de H. Wise e M.F. Freech (*J. Chem. Phys.* **22**, 1724 (1952)):

(1) $\mathrm{NO + NO \longrightarrow N_2O + O}$ $\quad k_1$
(2) $\mathrm{O + NO \longrightarrow O_2 + N}$ $\quad k_2$
(3) $\mathrm{N + NO \longrightarrow N_2 + O}$ $\quad k_3$
(4) $\mathrm{O + O + M \longrightarrow O_2 + M}$ $\quad k_4$
(5) $\mathrm{O_2 + M \longrightarrow O + O + M}$ $\quad k'_4$

(a) Identifique cada etapa do mecanismo como iniciação, propagação, etc. (b) Dê a equação completa da velocidade de desaparecimento do NO. Mostre a transformação da equação na hipótese de $v_2 = v_3$, quando [N] atinge a concentração de estado permanente, e também de a etapa de propa-

gação ser mais rápida do que a de iniciação e de os átomos de oxigênio estarem em equilíbrio com as moléculas de oxigênio. (c) Ache a expressão da energia de ativação efetiva, $E_{a,ef}$, da reação global em termos das energias de ativação das etapas da reação. (d) Estime $E_{a,ef}$ pelas energias de ligação das espécies químicas envolvidas. (e) R.J. Wu e C.T. Yeh (*Int. J. Chem. Kinet.* **28**, 89 (1996)) comentaram que os valores experimentais de $E_{a,ef}$ mencionados por diversos autores variam de 253 até 357 kJ mol^{-1}. Sugeriram que a hipótese do equilíbrio entre os átomos de oxigênio e as moléculas de oxigênio não era correta e que era preciso adotar a aproximação do estado permanente para o mecanismo inteiro. Com base nesta sugestão, determine a lei da cinética da reação e veja a forma que assume nas baixas conversões do NO (baixa concentração do O_2). (f) Os dois autores sugeriram que quando a reação de conversão se torna significativa, duas outras reações elementares competem com a etapa (1) de iniciação:

(6) $O_2 + M \longrightarrow O + O + M \qquad k_6$

(7) $NO + O_2 \longrightarrow O + NO_2 \qquad k_7$

Determine a lei da cinética com este novo mecanismo e estime as energias de ativação aparentes. O intervalo destes valores estimados teoricamente para $E_{a,ef}$ é compatível com os valores obtidos experimentalmente?

Capítulo 27

Dinâmica Molecular das Reações

A descrição quantitativa mais simples das velocidades das reações se faz em termos da teoria da colisão, que só pode ser usada para a discussão das reações entre moléculas simples em fase gasosa. As reações em solução classificam-se em dois tipos: as controladas pela difusão e as controladas pela ativação. As do primeiro tipo podem ser modeladas quantitativamente em termos da equação da difusão. Na teoria do complexo ativado, admite-se que as moléculas dos reagentes formem um complexo que pode ser discutido em termos da ocupação dos respectivos níveis de energia. A teoria do complexo ativado sugere uma abordagem termodinâmica das velocidades das reações e leva a expressões das constantes de velocidade em termos de parâmetros termodinâmicos. Este modelo tem utilidade para se exprimirem as velocidades das reações em solução. O nível mais elevado de investigação se faz em termos das superfícies de energia potencial e do movimento das moléculas através dessas superfícies. Como veremos, este tratamento proporciona imagem muito detalhada do que se passa durante uma reação e também abre caminhos para a investigação experimental.

Estamos agora no próprio coração da química. Vamos examinar, detalhadamente, o que acontece com as moléculas no ponto decisivo de uma reação. Ocorrem então modificações da estrutura e há redistribuição de energias, da ordem de grandeza das energias de ligação, entre as diversas ligações. Antigas ligações são rompidas e novas se formam.

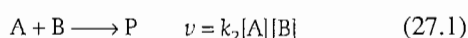
Como se pode imaginar, o cálculo das velocidades desses processos a partir de princípios fundamentais é muito difícil. É possível, porém, como acontece com muitos problemas complicados, ter uma imagem geral, obtida com bastante simplicidade. Somente quando se tenta aprofundar o entendimento aparecem complicações de grande porte. Neste capítulo vamos percorrer três níveis de abordagem do cálculo da constante de velocidade de uma reação elementar bimolecular. Embora seja grande a quantidade de informação que se pode conseguir das reações em fase gasosa, muitas reações interessantes se passam em solução. Veremos também em que medida é possível determinar as respectivas constantes de velocidade.

COLISÕES REATIVAS

Nesta seção, vamos estudar duas abordagens elementares para o cálculo das velocidades das reações. Uma trata das reações em fase gasosa e a outra, das reações em solução. Ambas têm em comum a hipótese de que as moléculas devem colidir e que só há reação se tiverem uma certa energia mínima. Na teoria da colisão das reações bimoleculares em fase gasosa, que mencionamos sucintamente na Seção 25.5b, os produtos só se formam se a colisão envolver suficiente energia; caso contrário, as moléculas colidentes se separam sem reagir. Em solução, as moléculas se difundem e adquirem energia das vizinhanças durante o tempo em que estão em contato.

27.1 TEORIA DA COLISÃO

Seja a reação elementar bimolecular

$$A + B \longrightarrow P \qquad v = k_2[A][B] \tag{27.1}$$

em que P simboliza os produtos. Queremos calcular a constante k_2 da equação de velocidade de segunda ordem.

Podemos prever a forma geral da expressão de k_2 se analisarmos as exigências físicas da reação. Podemos esperar que a velocidade v seja proporcional à taxa de colisões e, portanto, à velocidade média das moléculas, $\bar{c} \propto (T/M)^{1/2}$, em que M é a massa molar das moléculas, à seção eficaz de colisão, σ, e às densidades numéricas de A e de B:

$$v \propto \sigma(T/M)^{1/2}\mathcal{N}_A\mathcal{N}_B \propto \sigma(T/M)^{1/2}[A][B]$$

Porém, a colisão só será bem-sucedida se a energia cinética for maior que um certo valor mínimo, a energia de ativação, E_a, da reação. Esta exigência sugere que a constante de velocidade seja também proporcional a um fator de Boltzmann, com a forma $e^{-E_a/RT}$. Podemos então concluir que a constante de velocidade da Eq. 27.1 deve ter a forma

$$k_2 \propto \sigma(T/M)^{1/2}e^{-E_a/RT}$$

Porém, nem toda colisão provocará a reação, mesmo que as exigências de energia sejam satisfeitas. De fato, os reagentes devem colidir numa orientação relativa apropriada. Esta "exigência estérica" sugere a introdução de um outro fator, P, e então ficamos com

$$k_2 \propto P\sigma(T/M)^{1/2}e^{-E_a/RT} \tag{27.2}$$

Como veremos, esta expressão tem a forma deduzida pela teoria da colisão. Reflete os três aspectos de uma colisão bem-sucedida, no que diz respeito à reação:

$$k_2 \propto \text{fator estérico} \times \text{freqüência de colisões} \times \text{exigência de energia mínima}$$

(a) Freqüência de colisões nos gases

Acabamos de ver que a velocidade da reação, e portanto k_2, depende da freqüência das colisões das moléculas. A **densidade de colisões** (densidade de freqüência de colisões), Z_{AB}, é o número de colisões do tipo (A, B) numa região da amostra, num certo intervalo de tempo, dividido pelo volume da região e pela duração do intervalo (freqüência por unidade de volume). Calculamos, na Seção 24.1, a freqüência de colisões de uma molécula no seio de um gás. Como se mostra na *Justificativa* seguinte, o resultado pode ser escrito como

$$Z_{AB} = \sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_A^2[A][B] \tag{27.3}$$

em que σ é a seção eficaz de colisão (Fig. 27.1)

$$\sigma = \pi d^2 \qquad d = \tfrac{1}{2}(d_A + d_B) \tag{27.4}$$

e μ é a massa reduzida,

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \tag{27.5}$$

Analogamente, a densidade de colisões de moléculas idênticas, com a concentração molar [A], é

$$Z_{AA} = \sigma\left(\frac{4kT}{\pi m_A}\right)^{1/2} N_A^2[A]^2 \tag{27.6}$$

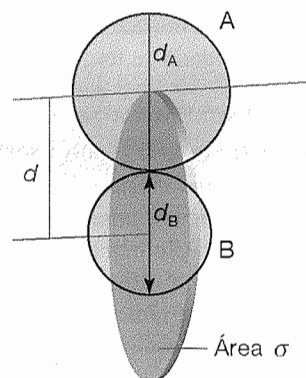



Fig. 27.1 A seção eficaz de colisão de duas moléculas pode ser imaginada como a área dentro da qual o centro da molécula projétil (A) deve passar, centrada em torno da molécula-alvo (B), a fim de a colisão ocorrer. Se os diâmetros das duas moléculas forem d_A e d_B, o raio da área-alvo é $d = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$ e a seção eficaz é πd^2.

As densidades de colisões podem ser muito grandes. Por exemplo, no nitrogênio, à temperatura e pressão ambientes, com $d = 280$ pm, tem-se $Z = 5 \times 10^{34}$ m^{-3} s^{-1}.

JUSTIFICATIVA 27.1

Vem da Eq. 24.11 que a freqüência de colisões, z, de uma molécula A de massa m_A num gás, com outras moléculas A, é dada por

$$z = \sigma \bar{c}_{rel} \mathcal{N}_A \qquad (27.7)$$

em que $\mathcal{N}_A$ é a densidade numérica das moléculas A e $\bar{c}_{rel}$ é a velocidade média relativa das moléculas. Vimos na Seção 24.1a que

$$\bar{c}_{rel} = 2^{1/2}\bar{c} \qquad \bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \qquad (27.8)$$

Para manter uniformidade nas fórmulas, é conveniente fazer $\mu = \frac{1}{2}m$ (para moléculas de mesma massa m) e então

$$\bar{c}_{rel} = \left(\frac{8kT}{\pi \mu}\right)^{1/2} \qquad (27.9)$$

Esta expressão também vale para a velocidade relativa média de moléculas diferentes, desde que μ seja interpretada como a massa reduzida dada pela Eq. 27.5.

A densidade total de freqüência de colisões é igual à freqüência de colisões de uma molécula multiplicada pelo número de moléculas A na unidade de volume (isto é, pela densidade numérica de moléculas A):

$$Z_{AA} = \tfrac{1}{2} z \mathcal{N}_A = \tfrac{1}{2} \sigma \bar{c}_{rel} \mathcal{N}_A^2 \qquad (27.10)$$

O fator $\frac{1}{2}$ apareceu para se evitar a contagem dupla de uma colisão (a colisão de uma molécula A com outra é contada somente uma vez). No caso de colisões entre as moléculas A e B, com as densidades numéricas $\mathcal{N}_A$ e $\mathcal{N}_B$ respectivamente, a densidade de freqüência de colisões é

$$Z_{AB} = \sigma \bar{c}_{rel} \mathcal{N}_A \mathcal{N}_B \qquad (27.11)$$

Veja que não aparece o fator $\frac{1}{2}$, pois agora estamos contando as colisões de uma molécula A com as outras B.

A densidade numérica de uma espécie química J está relacionada à concentração molar de J por $\mathcal{N}_J = N_A[J]$, em que N_A é o número de Avogadro. Com esta relação nas Eqs. 27.10 e 27.11 se têm as Eqs. 27.3 e 27.6.

(b) As exigências de energia

De acordo com a teoria da colisão, a velocidade de modificação da concentração molar das moléculas de A é igual ao produto da densidade de colisões pela probabilidade de a colisão ocorrer com energia suficiente. Esta última condição pode ser levada em conta se a seção eficaz de colisão for expressa em termos da energia cinética de aproximação das duas espécies colidentes. Devemos ter esta função, $\sigma(\varepsilon)$, igual a zero se a energia cinética for inferior a um certo valor crítico, ε_a. Adiante, vamos identificar $N_A\varepsilon_a$ como E_a, a energia de ativação (molar) da reação. Assim, para uma colisão com uma velocidade relativa de aproximação v_{rel} (não é um valor médio),

$$\frac{d[A]}{dt} = -\sigma(\varepsilon) v_{rel} N_A [A][B] \qquad (27.12)$$

A energia cinética relativa, ε, e a velocidade relativa estão relacionadas por $\varepsilon = \frac{1}{2}\mu v_{rel}^2$, e então $v_{rel} = (2\varepsilon/\mu)^{1/2}$.[1] Agora, passamos a ter em conta que as energias de aproximação variam amplamente na amostra e que é preciso promediar a expressão obtida, tomando por base a distribuição de energias de Boltzmann; vem então que

$$\frac{d[A]}{dt} = -\left\{\int_0^\infty \sigma(\varepsilon) v_{rel} f(\varepsilon)\, d\varepsilon\right\} N_A [A][B] \qquad (27.13)$$

e identificamos a constante de velocidade como

$$k_2 = N_A \int_0^\infty \sigma(\varepsilon) v_{rel} f(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (27.14)$$

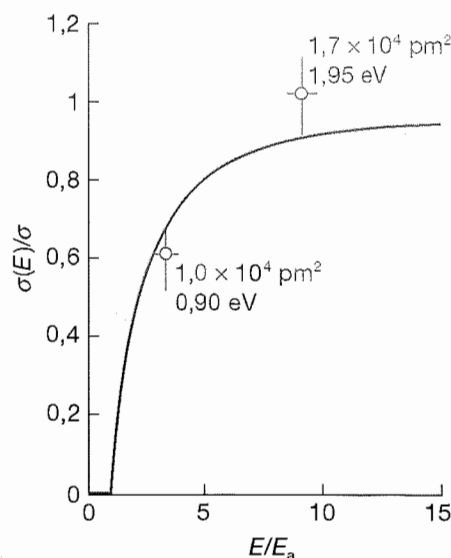



Fig. 27.2 Variação da seção eficaz de colisão reativa conforme a Eq. 27.15. Os pontos foram obtidos em experiência com a reação $H + D_2 \rightarrow HD + D$. (K. Tsukiyama, B. Katz e R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **84**, 1934 (1986)).

[1] Veja a *Justificativa* 13.1. Para obter esta expressão da energia cinética associada ao movimento relativo das duas partículas, é necessário separar as coordenadas do centro de massa das coordenadas internas de cada partícula.

Suponhamos agora que a seção eficaz das colisões reativas seja zero abaixo de ε_a. Mostramos na *Justificativa* a seguir que acima desta energia $\sigma(\varepsilon)$ é dada por

$$\sigma(\varepsilon) = \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right)\sigma \qquad (27.15)$$

Esta forma de dependência diante da energia é coerente com as medidas experimentais feitas com a reação entre o H e o D_2, com técnica de feixes moleculares que descreveremos adiante (Fig. 27.2). Então, como também mostramos na *Justificativa* a seguir, temos

$$k_2 = N_A \sigma \bar{c}_{rel} e^{-E_a/RT} \qquad (27.16)$$

JUSTIFICATIVA 27.2

Considere duas moléculas A e B em colisão, com velocidade relativa v_{rel} e energia cinética relativa $\varepsilon_{rel} = \frac{1}{2}\mu v_{rel}^2$ (Fig. 27.3). Esperamos intuitivamente que a colisão frontal de A com B seja a mais eficiente para levar a uma reação química. Assim, $v_{rel,A\text{-}B}$, a magnitude da componente da velocidade relativa paralela a um eixo que contém o vetor que conecta os centros de A e de B, deve ser grande. Da trigonometria e das definições das distâncias b (o parâmetro de impacto) e *d e do ângulo* θ mostrado na Fig. 27.3, segue que

$$v_{rel,A-B} = v_{rel}\cos\theta = v_{rel}\left(\frac{d^2 - b^2}{d^2}\right)^{1/2}$$

Admitimos que apenas a energia cinética associada à componente frontal da colisão, ε, pode levar à reação química. Após elevar ao quadrado ambos os lados dessa equação e multiplicar o resultado por $\frac{1}{2}\mu$, obtemos

$$\varepsilon = \varepsilon_{rel}\frac{d^2 - b^2}{d^2}$$

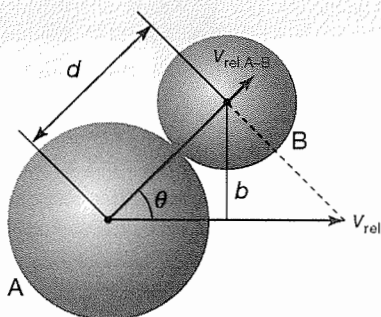



Fig. 27.3 Parâmetros utilizados no cálculo da dependência entre a seção eficaz de colisão e a energia cinética relativa de duas moléculas A e B.

A existência de um limiar de energia, ε_a, para a formação de produtos implica existir um valor máximo do parâmetro de impacto b, $b_{máx}$, acima do qual as reações não ocorrem. Fazendo-se $b = b_{máx}$ e $\varepsilon = \varepsilon_a$ na equação acima, obtemos

$$b_{máx}^2 = \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right)d^2$$

Substituindo $\sigma(\varepsilon)$ por $\pi b_{máx}^2$ e σ por πd^2 (Seção 24.1b) na equação acima obtemos a Eq. 27.15. Observe que a equação pode ser usada apenas quando $\varepsilon > \varepsilon_a$; para $\varepsilon < \varepsilon_a$, $\sigma = 0$.

O cálculo da constante de velocidade será feito considerando-se a distribuição de Maxwell-Boltzmann das velocidades moleculares, que foi dada na Seção 24.1. Ela pode ser expressa em função da energia cinética, ε, fazendo $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$, então, $dv = d\varepsilon/(2\mu\varepsilon)^{1/2}$; a Eq. 24.4 se transforma em

$$\begin{aligned} f(v)\,dv &= 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left(\frac{2\varepsilon}{\mu}\right)e^{-\varepsilon/kT}\frac{d\varepsilon}{(2\mu\varepsilon)^{1/2}} \\ &= 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}e^{-\varepsilon/kT}\,d\varepsilon = f(\varepsilon)\,d\varepsilon \end{aligned} \qquad (27.17)$$

A integral que precisamos calcular é então

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \sigma(\varepsilon)v_{rel}f(\varepsilon)\,d\varepsilon &= 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty \sigma(\varepsilon)\left(\frac{2\varepsilon}{\mu}\right)^{1/2}\varepsilon^{1/2}e^{-\varepsilon/kT}\,d\varepsilon \\ &= \left(\frac{8}{\pi\mu kT}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{kT}\right)\int_0^\infty \varepsilon\sigma(\varepsilon)e^{-\varepsilon/kT}\,d\varepsilon \end{aligned}$$

Com a expressão de $\sigma(\varepsilon)$ dada pela Eq. 27.15, temos:

$$\int_0^\infty \varepsilon\sigma(\varepsilon)e^{-\varepsilon/kT}\,d\varepsilon = \sigma\int_{\varepsilon_a}^\infty \varepsilon\left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right)e^{-\varepsilon/kT}\,d\varepsilon = (kT)^2\sigma e^{-\varepsilon_a/kT}$$

Na última passagem fizemos $\sigma = 0$ para $\varepsilon < \varepsilon_a$. Vem então que

$$\int_0^\infty \sigma(\varepsilon)v_{rel}f(\varepsilon)\,d\varepsilon = \sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}e^{-\varepsilon_a/kT}$$

como está na Eq. 27.16 {com $\varepsilon_a/kT = E_a/RT$ e usando a Eq. 27.14).

A Eq. 27.16 tem a forma de Arrhenius, $k_2 = e^{-E_a/RT}$, desde que o fator exponencial domine a fraca dependência entre o fator pré-exponencial e a raiz quadrada da temperatu-

TABELA 27.1* Parâmetros de Arrhenius de reações em fase gasosa

	A/(L mol^{-1} s^{-1})		E_a/(kJ mol^{-1})	P
	Experimental	Teórico		
$2\,NOCl \rightarrow 2\,NO + 2\,Cl$	$9{,}4 \times 10^9$	$5{,}9 \times 10^{10}$	102,0	0,16
$2\,ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$	$6{,}3 \times 10^7$	$2{,}5 \times 10^{10}$	0,0	$2{,}5 \times 10^{-3}$
$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	$1{,}24 \times 10^6$	$7{,}4 \times 10^{11}$	180,0	$1{,}7 \times 10^{-6}$
$K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$	$1{,}0 \times 10^{12}$	$2{,}1 \times 10^{11}$	0,0	4,8

Outros valores na *Seção de Dados*.

ra.[2] Conclui-se então que a energia de ativação, E_a, pode ser identificada pela energia cinética mínima, ao longo da linha de aproximação, que é necessária para a reação. O fator pré-exponencial, por sua vez, está associado à taxa de colisões que ocorrem no gás.

(c) O fator estérico

O procedimento mais simples para o cálculo de k_2 é o de adotar para σ os valores obtidos a partir de colisões não-reativas (por exemplo, os obtidos em medidas de viscosidade) ou a partir de feixes moleculares. A Tabela 27.1 compara os valores do fator pré-exponencial calculado desta maneira com os obtidos pelos gráficos da equação de Arrhenius (Seção 25.5a). Algumas reações exibem boa concordância entre a teoria e a experiência, mas outras mostram grandes diferenças. Em alguns casos, os valores experimentais têm ordem de grandeza muito menor do que os calculados, o que sugere não ser apenas a energia da colisão o único fator para o sucesso da reação. A orientação relativa das moléculas colidentes parece, por isso, ser um fator importante. Um caso na tabela mostra reação que tem o fator pré-exponencial empírico maior do que teórico, indicando, aparentemente, que a reação se passa mais rapidamente do que as partículas colidem!

A discordância entre os resultados experimentais e os teóricos fica sanada pela introdução do **fator estérico**, P, com o qual se define a **seção eficaz de colisão reativa**, σ^*, um múltiplo da seção eficaz de colisão, $\sigma^* = P\sigma$ (Fig. 27.4). A constante de velocidade fica então

$$k_2 = P\sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_A e^{-E_a/RT} \qquad (27.18)$$

Esta expressão tem a forma que antecipamos na Eq. 27.2. O fator estérico é, normalmente, diversas ordens de grandeza menor do que 1.

Exemplo 27.1
Estimativa do fator estérico (1)

Estime o fator estérico da reação $H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$, a 628 K, sabendo que o fator pré-exponencial é $1{,}24 \times 10^6$ L mol^{-1} s^{-1}.

Método Para estimar P, precisamos calcular o fator pré-exponencial, A, pela Eq. 27.18, e depois fazer a razão entre os dois valores, o experimental e o teórico. A seção eficaz de colisão não reativa aparece na Tabela 24.1. A melhor maneira de estimar a seção eficaz de colisão de moléculas esféricas diferentes é calcular o diâmetro de colisão de cada molécula (por $\sigma = \pi d^2$), calcular a média dos dois diâmetros e depois a seção eficaz correspondente ao diâmetro médio.

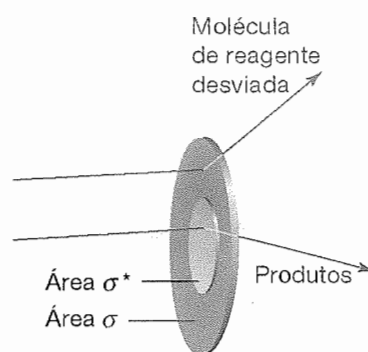



Fig. 27.4 A seção eficaz de colisão e a área-alvo que provoca o simples desvio da molécula projétil. A seção eficaz de colisão reativa é a área que corresponde à ocorrência de uma reação química na colisão.

[2]Pela definição geral da energia de ativação na Eq. 25.26 e pela Eq. 27.16,

$$RT^2\frac{d\ln k}{dT} = E_a + \tfrac{1}{2}RT$$

e a energia de ativação depende fracamente da temperatura. Em geral $E_a >> RT$, e a parcela $\tfrac{1}{2}RT$ pode ser desprezada.

Exemplo 27.1 *(continuação)*
Quando as moléculas não são esféricas, procedimento mais simples, e também mais exato, é tomar a média das duas seções eficazes de colisão.

Resposta A massa reduzida do par de moléculas colidentes é

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = 3{,}12 \times 10^{-27}\ \text{kg}$$

pois $m_1 = 2{,}016$ u para o H_2 e $m_2 = 28{,}05$ u para o C_2H_4 (a unidade de massa atômica u vale $1{,}666054 \times 10^{-27}$ kg). Então,

$$\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} = 2{,}66 \times 10^3\ \text{m s}^{-1}$$

Pela Tabela 24.1, $\sigma(H_2) = 0{,}27\ \text{nm}^2$ e $\sigma(C_2H_4) = 0{,}64\ \text{nm}^2$, e a seção eficaz média de colisão é $\sigma = 0{,}46\ \text{nm}^2$. Portanto,

$$A = \sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_A = 7{,}37 \times 10^{11}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

Ora, experimentalmente A é igual a $1{,}24 \times 10^6\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ e então $P = 1{,}7 \times 10^{-6}$.

Comentário O valor muito pequeno de P é uma das razões da necessidade de um catalisador para que a reação se passe a velocidade razoável. Como regra geral, quanto mais complicadas forem as moléculas, menor será o valor do fator estérico P.

Exercício proposto 27.1
O fator pré-exponencial da reação $NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$, a 298 K, é $4{,}0 \times 10^9\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$. Com $\sigma(NO) = 0{,}42\ \text{nm}^2$ e $\sigma(Cl_2) = 0{,}93\ \text{nm}^2$, estime o fator estérico P da reação.

[0,018]

Exemplo de reação para a qual é possível estimar o fator estérico é o da reação $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$, que tem o valor experimental de P igual a 4,8. Nesta reação, o afastamento entre as moléculas no qual a reação ocorre parece ser consideravelmente maior do que a distância em que ocorre o desvio das trajetórias das moléculas numa colisão não-reativa. Propôs-se o nome **mecanismo do arpão** para explicar a reação. Imagina-se um átomo de K aproximando-se de uma molécula de Br_2. Quando a distância entre os dois é suficientemente pequena, um elétron (o arpão) passa do K para o Br_2. Em lugar de duas partículas sem carga, temos agora dois íons, com uma atração coulombiana entre ambos; esta atração é a linha do arpão. Sob a influência desta atração, os íons se aproximam ainda mais (a linha é recolhida), a reação se passa e o KBr e o Br formados se separam. O arpão aumenta a seção eficaz de colisão reativa e a velocidade da reação fica subestimada quando se tomam como seções eficazes de colisão as que correspondem ao contato mecânico entre o K e o Br_2.

Exemplo 27.2
Estimativa do fator estérico (2)

Estime o valor de P no mecanismo do arpão, calculando a distância em que é energicamente favorável a passagem de um elétron do K para o Br_2.

Método Temos que identificar, inicialmente, todas as contribuições à energia de interação das espécies colidentes. Há três parcelas desta energia no processo $K + Br_2 \rightarrow K^+ + Br_2^-$. A primeira é a energia de ionização, I, do K. A segunda é a afinidade ao elétron, E_{ae}, do Br_2. E a terceira é a energia da interação coulombiana entre os íons formados; na separação, R entre eles vale $-e^2/4\pi\varepsilon_0 R$. O elétron pode passar do K para o Br_2 quando a soma das três contribuições passa de positiva para negativa (isto é, quando a soma for nula).

Resposta A variação líquida de energia quando a transferência se passa na separação R é

$$E = I - E_{ae} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

A energia de ionização I é maior do que E_{ae}, e então E só será negativa quando R for menor do que um certo valor crítico R^* dado por

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R^*} = I - E_{ae}$$

Quando as partículas estão a esta distância, o arpão é lançado do K para o Br_2, e então podemos identificar a seção eficaz da colisão reativa como $\sigma^* = pR^{*2}$. Assim, o fator estérico é dado por

$$P = \frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{R^{*2}}{d^2} = \left\{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 d(I - E_{ae})}\right\}^2$$

em que $d = R(\text{K}) + R(\text{Br}_2)$. Com $I = 420\ \text{kJ mol}^{-1}$ (correspondente a $7{,}0 \times 10^{-19}$ J), $E_{ae} = 250\ \text{kJ mol}^{-1}$ (correspondente a $4{,}2 \times 10^{-19}$ J) e $d = 400$ pm, encontramos $P = 4{,}2$, com boa concordância em relação ao valor experimental (4,8).

Exercício proposto 27.2
Estime o valor de P para a reação entre o Na e o Cl_2, no modelo do arpão, com $d \approx 350$ pm. Tomar $E_{ae} \approx 230$ kJ mol^{-1}.

[2,2]

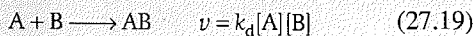
O Exemplo 27.2 ilustra dois pontos importantes sobre o fator estérico. Em primeiro lugar, o conceito não é teoricamente vazio, pois em alguns casos o seu valor pode ser estimado. Em segundo lugar (e com um traço menos otimista), a maior parte das reações é muito mais complicada que a reação entre o K e o Br_2, e não se pode esperar calcular P com muita facilidade. É necessária uma teoria mais poderosa que nos permita calcular o fator e não apenas estimá-lo. Veremos um tanto dessa teoria na Seção 27.4.

27.2 REAÇÕES CONTROLADAS PELA DIFUSÃO

As colisões entre as moléculas de reagentes em solução são bem diferentes das que acontecem em fase gasosa. As moléculas dos reagentes têm que abrir caminho entre as do solvente, e a freqüência de colisões é bem menor do que num gás. Porém, como uma molécula migra lentamente de uma posição para outra, duas moléculas de reagente que se encontram ficam juntas durante intervalo de tempo muito maior do que num gás. Esta demora da permanência de uma molécula junto a outra, em virtude da ação das moléculas do solvente, é o **efeito gaiola**. É possível que o par de moléculas possa acumular suficiente energia para reagir, embora as moléculas não tivessem esta energia ao se encontrarem. A energia de ativação de uma reação em solução é grandeza bastante mais complicada do que na reação em fase gasosa. Quando se forma um par de moléculas colidentes, envolvido por moléculas do solvente, é necessário levar em conta a energia de toda a estrutura localizada nas vizinhanças do par para se calcular a energia de ativação.

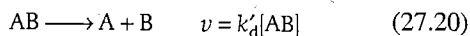
(a) Classes de reações

O processo geral, bastante complicado, pode ser dividido em etapas mais simples, com um esquema cinético menos complexo. Imaginemos que a velocidade de formação de um par AB de moléculas que se encontram seja de primeira ordem em cada reagente, A e B:

$$A + B \longrightarrow AB \qquad v = k_d[A][B] \qquad (27.19)$$

Veremos que k_d (o índice d simboliza a difusão) é determinada pelas características de A e de B na difusão. O par de moléculas que se encontram pode se desfazer, sem reação, ou pode reagir e formar os produtos P. Se admitirmos que os dois processos sejam reações de pseudoprimeira ordem (com a possível participação do solvente), podemos escrever

$$AB \longrightarrow A + B \qquad v = k_d'[AB] \qquad (27.20)$$

e

$$AB \longrightarrow P \qquad v = k_a[AB] \qquad (27.21)$$

A concentração de AB pode ser calculada pela equação da variação da concentração:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_d[A][B] - k_d'[AB] - k_a[AB] \approx 0 \qquad (27.22)$$

A solução desta equação é

$$[AB] = \frac{k_d[A][B]}{k_a + k_d'} \qquad (27.23)$$

A velocidade de formação dos produtos é, portanto,

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_a[AB] = k_2[A][B] \qquad k_2 = \frac{k_a k_d}{k_a + k_d'} \qquad (27.24)$$

É possível identificar dois limites significativos. Se a velocidade de separação do par de moléculas nos encontros não reativos for muito menor do que a velocidade de formação dos produtos, então $k_d' << k_a$ e a constante efetiva de velocidade é

$$k_2 \approx \frac{k_a k_d}{k_a} = k_d \qquad (27.25)$$

Neste limite, o do **controle pela difusão**, a velocidade da reação é governada pela velocidade com que as moléculas se difundem através do solvente. Indicação de a reação ser controlada pela difusão é a de a constante de velocidade ser da ordem de 10^9 L mol^{-1} s^{-1} ou maior do que este valor. Como a combinação entre radicais envolve energia de ativação muito pequena, as reações de recombinação de radicais e de átomos são, muitas vezes, controladas pela difusão.

A reação é **controlada pela ativação** quando uma energia de ativação significativa está envolvida na reação AB $\rightarrow$ P. Então, $k_a << k_d'$ e se tem

$$k_2 \approx \frac{k_a k_d}{k_d'} = k_a K \qquad (27.26)$$

em que K é a constante de equilíbrio da reação A + B $\rightleftharpoons$ AB. Neste limite, a reação avança com uma velocidade que depende do acúmulo de energia do solvente no par de moléculas que se encontram. Alguns dados experimentais estão na Tabela 27.2.

TABELA 27.2* Parâmetros de Arrhenius de reações em solução

	Solvente	$A/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$(CH_3)_3CCl$ Solvólise do	Água	$7{,}1 \times 10^{16}$	100
	Etanol	$3{,}0 \times 10^{13}$	112
	Clorofórmio	$1{,}4 \times 10^{4}$	45
$CH_3CH_2Br + OH^-$	Etanol	$4{,}3 \times 10^{11}$	89,5

Mais valores na *Seção de Dados*.

(b) Difusão e reação

A velocidade da reação controlada pela difusão é calculada pela velocidade com que os reagentes se difundem e se misturam. Como se demonstra na *Justificativa* a seguir, a constante de velocidade de uma reação que se passa quando as duas moléculas de reagente estão à distância R^* uma da outra é

$$k_d = 4\pi R^* D N_A \tag{27.27}$$

em que D é a soma dos coeficientes de difusão das duas espécies reativas na solução.

JUSTIFICATIVA 27.3

De acordo com a equação da difusão ($D_B\nabla^2[B] = \partial[B]/\partial t$, Seção 24.10), a concentração de B quando o sistema está no estado permanente ($\partial[B]/\partial t = 0$) é $\nabla^2[B]_r = 0$, onde o índice r está identificando grandeza que varia com a distância r. No caso de sistema com simetria esférica, ∇^2 é substituído pelas derivadas radiais (veja a Tabela 11.1) e a equação de $[B]_r$ é

$$\frac{d^2[B]_r}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d[B]_r}{dr} = 0 \tag{27.28}$$

A solução geral desta equação é

$$[B]_r = a + \frac{b}{r} \tag{27.29}$$

Precisamos de duas condições de contorno para determinar as duas constantes. Uma delas é que $[B]_r$ tem o valor $[B]$ quando $r \to \infty$. A segunda condição é a de a concentração de B ser nula em $r = R^*$, a distância em que ocorre a reação. Vem então que $a = [B]$ e $b = -R^*[B]$ e daí que (para $r \geq R^*$)

$$[B]_r = \left(1 - \frac{R^*}{r}\right)[B] \tag{27.30}$$

Esta função está ilustrada na Fig. 27.5.

A velocidade da reação é igual ao fluxo (molar), J, do reagente B para o A, multiplicado pela área da superfície esférica de raio R^*:

$$\text{Velocidade de reação} = 4\pi R^{*2} J \tag{27.31}$$

Pela primeira lei de Fick (Eq. 24.18), o fluxo de B para A é proporcional ao gradiente de concentração, e então à distância R^* de A:

$$J = D_B\left(\frac{d[B]_r}{dr}\right)_{r=R^*} = \frac{D_B[B]}{R^*}$$

(Mudamos o sinal, pois estamos interessados no fluxo no sentido dos valores decrescentes de r.) Quando se entra com esta relação na equação anterior obtemos

$$\text{Velocidade de reação} = 4\pi R^* D_B[B] \tag{27.32}$$

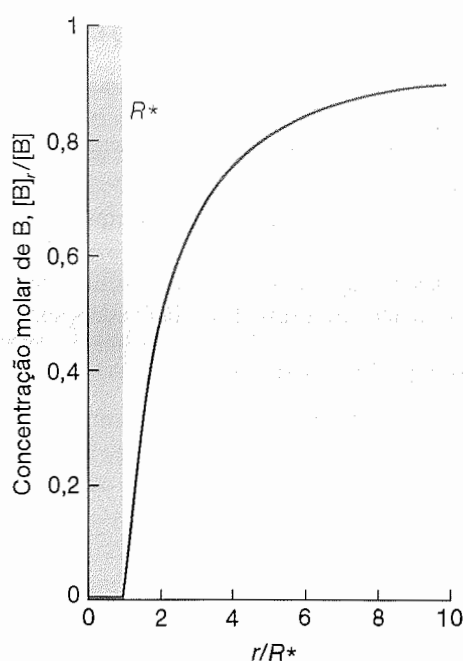



Fig. 27.5 Perfil de concentração na reação em solução na, qual uma molécula B se difunde no sentido de outra molécula de reagente e reage se estiver à distância R^*.

A velocidade da reação controlada pela difusão é igual ao fluxo médio de moléculas de B, no sentido das moléculas de A presentes na amostra. Se a concentração de A for [A], o número de moléculas de A num volume de amostra V é $N_A[A]V$; o fluxo global de todos os B para todos os A é então $4\pi R^* D_B N_A[A][B]V$. Não será correto admitir que todas as moléculas de A estejam estacionárias. Podemos levar em conta os respectivos movimentos de difusão substituindo D_B pela soma dos coeficientes de difusão, $D = D_B + D_A$. Então, a velocidade de modificação da concentração de AB é

$$\frac{d[AB]}{dt} = 4\pi R^* D N_A[A][B] \quad (27.33)$$

Daí, a constante de uma reação controlada pela difusão tem a forma dada na Eq. 27.27.

A Eq. 27.27 pode ser transformada pela incorporação da equação Stokes-Einstein (Eq. 24.83) que relaciona os coeficientes de difusão aos raios hidrodinâmicos, R_A e R_B, de cada molécula no meio de viscosidade n:

$$D_A = \frac{kT}{6\pi\eta R_A} \qquad D_B = \frac{kT}{6\pi\eta R_B} \quad (27.34)$$

Como estas equações são aproximadas, é pequeno o erro que se introduz fazendo $R_A = R_B = \frac{1}{2}R^*$; teremos então

$$k_d = \frac{8RT}{3\eta} \quad (27.35)$$

(Veja que o R nesta equação é a constante dos gases perfeitos.) Os raios desaparecem, por cancelamento, pois embora os coeficientes de difusão sejam pequenos quando os raios forem grandes, o raio de uma colisão reativa é maior quando os raios forem grandes, e a distância percorrida pelas moléculas até se encontrarem é, por isso, menor. Nessa aproximação, a constante de velocidade da reação não depende da natureza dos reagentes, mas somente da temperatura e da viscosidade do solvente.

ILUSTRAÇÃO 27.1

A constante de velocidade da recombinação dos átomos de I no hexano, a 298 K, cuja viscosidade é de 0,326 cP (sendo $1\ P = 10^{-1}\ kg\ m^{-1}\ s^{-1}$) é

$$k_d = \frac{8 \times (8{,}3145\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}) \times (298\ K)}{3 \times (3{,}26 \times 10^{-4}\ kg\ m^{-1}\ s^{-1})}$$
$$= 2{,}0 \times 10^7\ m^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

onde usamos $1\ J = 1\ kg\ m^2\ s^{-2}$. Como $1\ m^3 = 10^3\ L$, este resultado corresponde a $2{,}0 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$. O valor experimental é $1{,}3 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$. O resultado é bastante bom tendo em vista as aproximações que foram feitas.

27.3 A EQUAÇÃO DO BALANÇO DE MASSA

A difusão dos reagentes tem papel importante em muitos processos químicos, como os da difusão das moléculas de O_2 nas hemácias, ou o da difusão de um gás na direção de um catalisador. Podemos ter uma idéia dos cálculos decorrentes desses processos pela análise da equação de difusão (Seção 24.10) apropriadamente generalizada para ter em conta a possibilidade da reação entre as moléculas que se difundem ou que são arrastadas pela convecção.

(a) A formulação da equação

Seja um pequeno elemento de volume num reator químico (ou numa célula biológica). A velocidade líquida de entrada das moléculas J nessa região, por difusão ou por convecção, é dada pela Eq. 24.87:

$$\frac{\partial[J]}{\partial t} = D\frac{\partial^2[J]}{\partial x^2} - v\frac{\partial[J]}{\partial x} \quad (27.36)$$

A velocidade líquida de modificação da concentração molar, provocada por uma reação química, é

$$\frac{\partial[J]}{\partial t} = -k[J] \quad (27.37)$$

admitindo que o desaparecimento de J se faça segundo uma reação de pseudoprimeira ordem. Portanto, a velocidade global de modificação da concentração de J é

$$\frac{\partial[J]}{\partial t} = D\frac{\partial^2[J]}{\partial x^2} - v\frac{\partial[J]}{\partial x} - k[J] \quad (27.38)$$

A Eq. 27.38 é a **equação de balanço de massa**. Se a constante de velocidade for grande, a concentração [J] diminuirá rapidamente. Porém, se o coeficiente de difusão for grande, a diminuição de concentração será contrabalançada pela difusão de J. O termo da convecção, que pode representar, por exemplo, os efeitos da agitação, pode contribuir para a entrada ou para a saída de material do elemento de volume, conforme o sinal de v.

(b) Resolução da equação

A equação do balanço de massa é uma equação diferencial parcial de segunda ordem cuja solução geral não é fácil de ser obtida. Pode-se ter uma idéia da resolução pela análise de um caso especial, o que não tem movimento de convecção (como acontece num vaso sem agitação):

$$\frac{\partial[J]}{\partial t} = D\frac{\partial^2[J]}{\partial x^2} - k[J] \quad (27.39)$$

Se uma solução desta equação na ausência de reação (isto é, com $k = 0$) for [J], então a solução na presença de reação ($k > 0$) é

$$[J]^* = k\int_0^t [J]e^{-kt}\,dt + [J]e^{-kt} \qquad (27.40)$$

Já comentamos uma solução da equação de difusão na ausência de reação. A Eq. 24.88 é a solução no caso de haver, inicialmente, uma camada de n_0N_A moléculas numa camada plana de área A:

$$[J] = \frac{n_0 e^{-x^2/4Dt}}{A(\pi Dt)^{1/2}} \qquad (27.41)$$

Quando se entra com esta solução na Eq. 27.40 e se efetua a integração, obtém-se a concentração de J ao se difundir a partir de uma camada superficial inicial e sofrer reação no seio da solução que fica por cima da camada (Fig. 27.6).

Mesmo nesse exemplo relativamente simples chegamos a uma equação que não é fácil de resolver. Somente em casos especiais a equação do balanço de massa pode ser resolvida analiticamente. A maioria dos trabalhos modernos sobre projeto de reator químico ou sobre cinética apóia-se em métodos de resolução numérica. É relativamente fácil conseguir soluções detalhadas de problemas que envolvem situações reais com interesse prático. Algumas aplicações interessantes analisam a periodicidade espacial de reações autocatalíticas, que mencionamos na Seção 26.8.

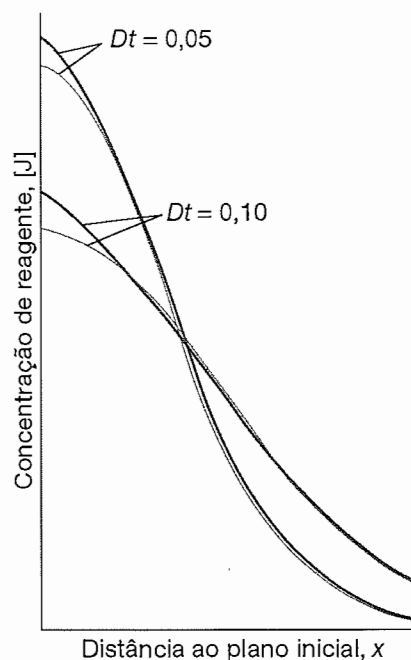



Fig. 27.6 Perfis de concentração de sistema reacional com difusão (por exemplo, uma coluna vertical de solução), no qual um reagente está, inicialmente, numa camada uniforme em $x = 0$. Na ausência de reação (curvas mais claras) os perfis de concentração são os mesmos que os da Fig. 24.25.

TEORIA DO COMPLEXO ATIVADO

Vimos na Seção 25.5b que um complexo ativado se forma à medida que os reagentes colidem e passam a adquirir as configurações eletrônicas características dos produtos. Vimos também que a variação na energia potencial associada com a formação do complexo ativado explica a energia de ativação da reação. Vamos agora abordar o cálculo das constantes de velocidade com os conceitos da termodinâmica estatística que vimos no Cap. 20. Esta abordagem, que constitui a **teoria do complexo ativado** (sigla em inglês ACT),[3] tem a vantagem de provocar o aparecimento natural de uma grandeza que corresponde ao fator estérico. Assim, o fator P aparece sem artifícios e não tem que ser acrescido a uma equação como se fosse um fator de correção. A teoria do complexo ativado é uma tentativa de identificar os aspectos principais que governam o valor de uma constante de velocidade em termos de um modelo de eventos que ocorrem durante a reação. Existem diversas abordagens para os cálculos, todas elas levando à mesma expressão final (ver a *Bibliografia recomendada*); consideramos aqui os aspectos mais simples da teoria.

27.4 A EQUAÇÃO DE EYRING

A teoria do complexo ativado admite que a reação entre A e B avança pela formação de um complexo ativado, $C^\ddagger$, num pré-equilíbrio rápido (Fig. 27.7):[4]

$$A + B \rightleftharpoons C^\ddagger \qquad K^\ddagger = \frac{p_{C^\ddagger}p^\ominus}{p_A p_B}$$

Quando exprimimos as pressões parciais, p_J, em termos das concentrações molares, [J], pela relação $p_J = RT[J]$, a concentração do complexo ativado fica relacionada à constante de equilíbrio (adimensional) por

$$[C^\ddagger] = \frac{RT}{p^\ominus}K^\ddagger[A][B] \qquad (27.42)$$

[3]A teoria do complexo ativado também é conhecida como *teoria do estado de transição* (sigla em inglês TST).

[4]Este capítulo, inevitavelmente, faz grande demanda à letra K. Os diversos significados estão resumidos na Tabela 27.3, no final do capítulo.

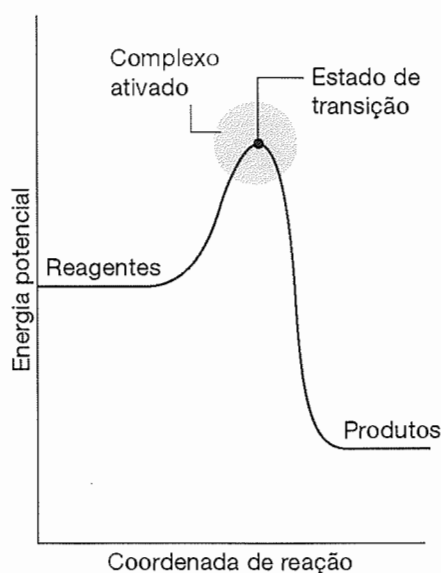



Fig. 27.7 Perfil de reação. O eixo horizontal é o da coordenada de reação e o vertical o da energia potencial. O complexo ativado está na região vizinha ao máximo do potencial e o estado de transição corresponde exatamente ao máximo.

O complexo ativado se decompõe nos produtos da reação, P, com uma constante de velocidade $k^{\ddagger}$:

$$C^{\ddagger} \longrightarrow P \qquad v = k^{\ddagger}[C^{\ddagger}] \qquad (27.43)$$

Segue então que

$$v = k_2[A][B] \qquad k_2 = \frac{RT}{p^{\ominus}} k^{\ddagger} K^{\ddagger} \qquad (27.44)$$

A nossa tarefa é calcular a constante de velocidade da reação unimolecular, $k^{\ddagger}$, e a constante de equilíbrio $K^{\ddagger}$.

(a) A velocidade do decaimento do complexo ativado

Um complexo ativado pode formar os produtos se atravessar o estado de transição (Seção 25.5b). Se o movimento vibratório do complexo ao longo da coordenada de reação tiver a freqüência ν, a freqüência com que o aglomerado de átomos do complexo se aproxima do estado de transição também é ν. É possível, porém, que nem toda oscilação ao longo da coordenada de reação leve o complexo através do estado de transição. Por exemplo, o efeito centrífugo pode ser uma contribuição importante para o rompimento do complexo, mas em alguns casos a rotação pode ser muito lenta, ou pode se fazer em torno de um eixo inconveniente. Por isso, vamos admitir que a velocidade de passagem do complexo através do estado de transição seja proporcional à freqüência ao longo da coordenada de reação, e então

$$k^{\ddagger} = \kappa \nu \qquad (27.45)$$

em que κ é o **coeficiente de transmissão**. Na ausência de informação em contrário, κ é da ordem de 1.

(b) A concentração do complexo ativado

Vimos na Seção 20.7 como calcular as constantes de equilíbrio a partir de dados de estrutura. A Eq. 20.54 daquela seção pode ser usada diretamente no problema que estamos tratando, o que nos leva a

$$K^{\ddagger} = \frac{N_A q^{\ominus}_{C^{\ddagger}}}{q^{\ominus}_A q^{\ominus}_B} e^{-\Delta E_0/RT} \qquad (27.46)$$

em que $p^{\ominus} = 1$ bar e

$$\Delta E_0 = E_0(C^{\ddagger}) - E_0(A) - E_0(B) \qquad (27.47)$$

Os $q^{\ominus}_J$ são as funções de partição molares padrões, definidas na Seção 20.1d. Observe que as unidades de N_A e de q_J são o inverso de mol, e então $K^{\ddagger}$ é adimensional (como é correto para uma constante de equilíbrio).

Na parte final do cálculo analisamos a função de partição do complexo ativado. Já admitimos que a vibração do complexo ativado $C^{\ddagger}$ leva-o através do estado de transição. A função de partição para esta vibração é

$$q = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \qquad (27.48)$$

em que ν é a freqüência (a mesma freqüência que determina $k^{\ddagger}$). Esta freqüência é muito mais baixa que a das vibrações moleculares comuns, pois a oscilação corresponde à decomposição do complexo (Fig. 27.8). Por isso, a constante de força é muito pequena.[5] Então, uma vez que $h\nu/kT << 1$, a exponencial pode ser desenvolvida em série e a função de partição se reduz a

$$q = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu}{kT} + \cdots\right)} \approx \frac{kT}{h\nu} \qquad (27.49)$$

Podemos então escrever

$$q_{C^{\ddagger}} \approx \frac{kT}{h\nu} \bar{q}_{C^{\ddagger}} \qquad (27.50)$$

em que $\bar{q}$ simboliza a função de partição de todos os outros modos do complexo. A constante $K^{\ddagger}$ é então

[5] Aqui há uma dificuldade real. A Fig. 27.8 é, possivelmente, simplificação muito grande da realidade. Em muitos casos não há o pequeno cavado no topo da barreira, e a curvatura da curva da energia potencial é sempre negativa. Então a constante de força é negativa. Formalmente, a freqüência de vibração é imaginária. Ignoramos este problema, mas vale a pena consultar a *Bibliografia recomendada*.

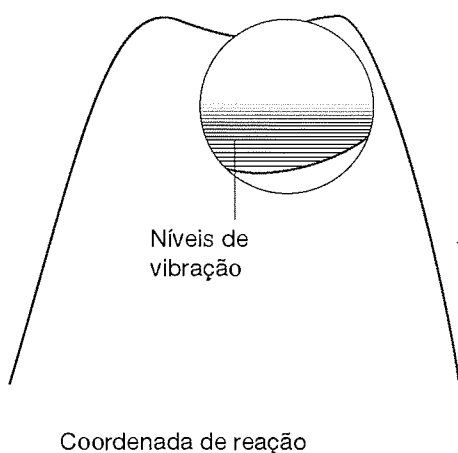



Fig. 27.8 Numa imagem elementar do complexo ativado nas proximidades do estado de transição, há uma depressão rasa, ampla, na superfície de energia potencial ao longo da coordenada de reação. O complexo vibra harmônica e quase classicamente neste poço de potencial. Vale a pena, porém, ler a nota de rodapé n.° 5.

$$K^{\ddagger} = \frac{kT}{h\nu}\bar{K}^{\ddagger} \qquad \bar{K}^{\ddagger} = \frac{N_A\bar{q}^{\ominus}_{C^{\ddagger}}}{q^{\ominus}_A q^{\ominus}_B}e^{-\Delta E_0/RT} \qquad (27.51)$$

com $\bar{K}^{\ddagger}$ uma espécie de constante de equilíbrio, porém com um modo de vibração de $C^{\ddagger}$ abandonado.

(c) A constante de velocidade

Se combinarmos todas as partes do cálculo, ficamos com

$$k_2 = k^{\ddagger}\frac{RT}{p^{\ominus}}K^{\ddagger} = \kappa\nu\frac{kT}{h\nu}\frac{RT}{p^{\ominus}}\bar{K}^{\ddagger} \qquad (27.52)$$

Nesta altura, a freqüência desconhecida ν é cancelada e, após escrever $\bar{K}_c^{\ddagger} = (RT/p^{\ominus})\bar{K}^{\ddagger}$, se chega à **equação de Eyring**:

$$k_2 = \kappa\frac{kT}{h}\bar{K}_c^{\ddagger} \qquad (27.53)$$

O fator $\bar{K}_c^{\ddagger}$ é dado pela Eq. 27.51 em termos das funções de partição de A, B e $C^{\ddagger}$, de modo que, pelo menos em princípio, temos uma expressão para o cálculo da constante de velocidade da reação de segunda ordem, bimolecular, em termos de parâmetros moleculares dos reagentes e do complexo ativado e da grandeza κ.

As funções de partição dos reagentes podem, em geral, ser calculadas com facilidade, seja pelas informações espectroscópicas sobre os níveis de energia, seja pelas expressões aproximadas que mencionamos na Tabela 20.2. A dificuldade com a equação de Eyring está no cálculo da função de partição do complexo ativado. É geralmente difícil investigar espectroscopicamente o complexo $C^{\ddagger}$ (Boxe 27.1), e em geral precisamos fazer hipóteses sobre o tamanho, a forma e a estrutura do complexo. Ilustraremos o problema com um caso simples, porém significativo.

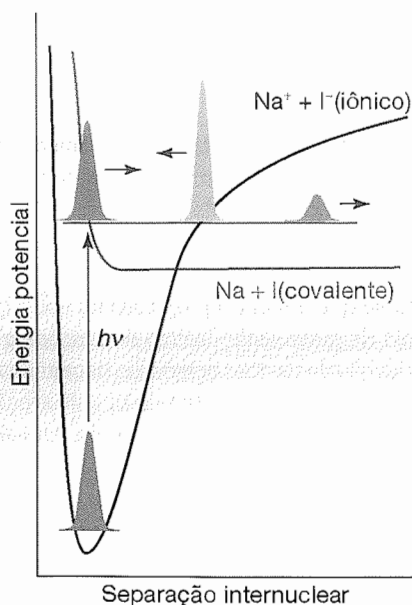
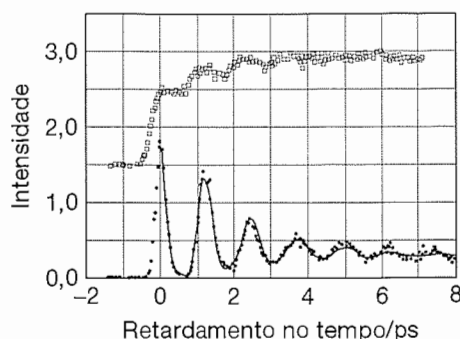
BOXE 27.1 Femtoquímica

Até pouco tempo atrás, não se tinham observações espectroscópicas diretas dos complexos ativados, cuja existência é muito fugaz, durando muitas vezes apenas alguns picossegundos. O desenvolvimento dos lasers pulsados na escala de tempo do femtossegundo (Seção 17.5) e a aplicação da técnica à química numa área conhecida como a *femtoquímica* abriram a possibilidade de se observarem espécies químicas com vidas muito curtas e que, em muitos aspectos, assemelham-nas a um complexo ativado. Ahmed Zewail recebeu o prêmio Nobel de Química de 1999 por seu trabalho pioneiro na femtoquímica.

Numa experiência típica, um pulso de femtossegundo excita uma molécula até um estado de dissociação. Um segundo pulso de femtossegundo é disparado, num intervalo de tempo bem definido, com uma freqüência correspondente à absorção de um dos produtos da dissociação. A absorção deste segundo pulso é uma medida da abundância deste produto de dissociação. Por exemplo, quando o ICN se dissocia pela ação do primeiro pulso, o aparecimento do CN pela fragmentação do estado fotoativado pode ser acompanhado pela absorção do CN livre (mais comumente, acompanha-se a fluorescência induzida por um feixe de luz de laser). Dessa maneira, descobriu-se que o sinal do CN é nulo até que os fragmentos se tenham distanciado de 600 pm, depois de 205 fs.

Acredita-se que um certo progresso foi conseguido na investigação do mecanismo íntimo de reações químicas pela investigação de reações como a do decaimento do par iônico Na^+I^-. Como mostrado na primeira ilustração, a excitação da espécie iônica por um pulso de duração do femtossegundo forma um estado excitado que corresponde a uma molécula NaI com ligação covalente. O sistema pode ser descrito por duas superfícies de energia potencial, uma majoritariamente "iônica" e outra "covalente". Essas superfícies se cortam numa separação internuclear de 693 pm. Um pulso curto de laser é composto de uma ampla faixa de freqüências, que excitam muitos estados vibracionais do NaI simultaneamente. Assim, o complexo eletronicamente excitado existe como uma superposição de estados, ou um pacote de ondas (Seção 11.6), que oscila entre as superfíci-

es de energia potencial "covalente" e "iônica", como indicado na primeira ilustração. O complexo também se dissocia, e a dissociação é mostrada como o movimento do pacote de ondas em direção à grande separação internuclear ao longo da superfície dissociativa. Entretanto, o complexo não se dissocia em cada oscilação, pois há a possibilidade de o átomo de I ser capturado por um efeito de arpão e não ter êxito na dissociação. A dinâmica do processo é acompanhada por um segundo pulso, que examina o sistema numa freqüência que corresponde à absorção do átomo de Na livre ou numa freqüência em que o átomo absorve quando estiver compondo o complexo. Esta última freqüência depende da distância Na···I e a absorção (na prática, a radiação de fluorescência induzida por luz de laser) é registrada cada vez que o pacote de ondas retorna àquela separação.

Os resultados da experiência com o NaI são mostrados na segunda ilustração. Os picos de absorção do Na ligado aparecem como uma seqüência de máximos separados por 1 ps. O pacote de ondas vibra, possivelmente, com este período. A diminuição da intensidade mostra a velocidade em que o complexo se dissocia à medida que os átomos se separam um do outro. A absorção do Na livre também aumenta de forma oscilante, exibindo a periodicidade da oscilação do pacote de ondas; em cada oscilação há a possibilidade de dissociação. O período exato da oscilação do NaI é de 1,25 ps, o que corresponde a um número de onda de vibração de 27 cm^{-1} (a teoria do complexo ativado admite que a vibração do complexo seja de freqüência muito baixa). O complexo consegue sobreviver a cerca de dez oscilações. No NaBr, porém, embora a freqüência de oscilação seja semelhante, o complexo quase não sobrevive a uma só oscilação.

A excitação do par iônico Na^+I^- forma um estado excitado com caráter covalente. Também é mostrado o movimento, entre uma superfície "covalente" (mais clara) e uma superfície "iônica" (mais escura), do pacote de ondas formado pela excitação induzida pela luz do laser.

Resultados da espectroscopia de femtossegundo da reação de separação do NaI em Na e I. Os círculos escuros são os da absorção do complexo eletronicamente excitado e os claros os da absorção dos átomos livres de Na (A.H. Zewail, *Science* **242**, 1645 (1988)).

A espectroscopia de femtossegundo também é usada na investigação de espécies semelhantes ao complexo ativado que se formam em reações bimoleculares. Por exemplo, um feixe molecular pode ser usado para gerar uma molécula de van der Waals (Seção 21.7) como IH···OCO. A ligação HI pode ser dissociada por um pulso de femtossegundo e o átomo de H lançado para o átomo de O da molécula de CO_2 vizinha, formando-se HOCO. A molécula de van der Waals, assim, gera uma espécie que se assemelha ao complexo ativado da reação

$$H + CO_2 \longrightarrow [HOCO]^\ddagger \longrightarrow HO + CO$$

O pulso de prova é sintonizado no radical OH a fim de se acompanhar a evolução do $[HOCO]^\ddagger$ em tempo real. A espectroscopia do estado de transição de femtossegundo também tem sido usada no estudo de reações mais complexas, como a reação de Diels-Alder, reações de substituição nucleofílica e reações de quebra e adição pericíclica. Os processos biológicos adequados ao estudo por espectroscopia de femtossegundo são os de conversão de energia na fotossíntese (Boxe 26.2) e os processos fotoestimulados da visão (Boxe 17.1). Em outros experimentos, a fotoejeção do monóxido de carbono a partir da mioglobina e a ligação do O_2 ao sítio exposto foram estudadas a fim se obter as constantes de velocidade para os dois processos. (Veja a *Questão para discussão 2* do Boxe 23.1)

Questões para discussão

1. Consulte as fontes da literatura e liste as escalas de tempo de ocorrência dos seguintes processos: decaimento radio-

ativo dos estados eletronicamente excitados, movimento de rotação molecular, movimento de vibração molecular, reações de transferência de prótons, o evento inicial da visão, transferência de energia na fotossíntese, os eventos iniciais da transferên-cia de energia na fotossíntese, transição hélice-cadeia randômi-ca em polipeptídios, reações de arpão e colisões em líquidos.

2. Este exercício permite que se tenha uma idéia das dificuldades em predizer a estrutura dos complexos ativados. Também demonstra a importância da espectroscopia de femtossegundo para o entendimento da dinâmica química, pois a observação direta do complexo ativado elimina boa parte da ambigüidade das previsões teóricas. Considere a ataque do H ao D_2, uma das etapas da reação $H_2 + D_2$. (a) Suponha que o H se aproxima do D_2 lateralmente e forma um complexo na forma de um triângulo isósceles. Considere as distâncias H—D e D—D como 30% e 20% maiores que a do H_2 (74 pm), respectivamente. A vibração de estiramento assimétrico, onde uma ligação H—D se alonga enquanto a outra encurta, pode ser tomada como a coordenada crítica. Considere para todas as vibrações o valor de 1000 cm^{-1}. Estime o valor de k_2 para esta reação a 400 K, usando a energia de ativação experimental de 35 kJ mol^{-1}. (b) Modifique agora o modelo do complexo ativado da parte (a), tornando-o linear. Calcule k_2 usando os mesmos valores de comprimento de ligação e freqüências vibracionais. (c) Certamente há ampla gama de possibilidades para se alterar os parâmetros dos modelos de complexo ativado. Use um programa matemático ou escreva e execute uma rotina que permita alterar a estrutura do complexo e os parâmetros numa forma plausível. Procure um modelo (ou modelos) que forneçam para k um valor próximo do experimental, 4×10^5 L mol^{-1} s^{-1}.

Bibliografia recomendada

V. Sundström (ed.), *Femtochemistry and femtobiology: ultrafast reaction dynamics*. World Scientific, Singapore (1997).

A.H. Zewail, Femtochemistry: atomic-scale dynamics of the chemical bond. *J. Phys. Chem. A* **104**, 5660 (2000).

(d) A colisão de partículas sem estrutura

Considere o caso de duas partículas sem estrutura, A e B, que colidem para dar um complexo ativado assemelhado a uma molécula diatômica. Como os reagentes J = A ou B são "átomos" sem estrutura, a única contribuição que fazem às funções de partição é a das parcelas de translação:

$$q_J^{\ominus} = \frac{V_m^{\ominus}}{\Lambda_J^3} \qquad \Lambda_J = \frac{h}{(2\pi m_J kT)^{1/2}} \qquad V_m^{\ominus} = \frac{RT}{p^{\ominus}} \quad (27.54)$$

O complexo ativado é um aglomerado diatômico cuja massa é $m_C = m_A + m_B$, e o momento de inércia é I. Tem um modo de vibração, mas este modo corresponde ao movimento ao longo da coordenada de reação e, portanto, não aparece em $\bar{q}_{C^‡}$. Vem então que a função de partição molar padrão do complexo ativado é

$$q_{C^‡}^{\ominus} = \left(\frac{2IkT}{\hbar^2}\right)\frac{V_m^{\ominus}}{\Lambda_{C^‡}^3} \quad (27.55)$$

O momento de inércia de uma molécula diatômica com o comprimento de ligação r é μr^2, em que $\mu = m_A m_B/(m_A + m_B)$ é a massa reduzida. Então, a expressão da constante de velocidade é

$$\begin{aligned} k_2 &= \kappa\frac{kT}{h}\frac{RT}{p^{\ominus}}\left(\frac{N_A \Lambda_A^3 \Lambda_B^3}{\Lambda_{C^‡}^3 V_m^{\ominus}}\right)\left(\frac{2IkT}{\hbar^2}\right)e^{-\Delta E_0/RT} \\ &= \kappa\frac{kT}{h}N_A\left(\frac{\Lambda_A\Lambda_B}{\Lambda_{C^‡}}\right)^3\left(\frac{2IkT}{\hbar^2}\right)e^{-\Delta E_0/RT} \\ &= \kappa N_A\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}\pi r^2 e^{-\Delta E_0/RT} \end{aligned} \quad (27.56)$$

Finalmente, identificando a seção eficaz de colisão reativa, σ^*, ao produto $\kappa\pi r^2$, chegamos exatamente à mesma expressão que obtivemos com a teoria da colisão (Eq. 27.16).

27.5 ASPECTOS TERMODINÂMICOS

A versão da termodinâmica estatística para a teoria do complexo ativado encontra dificuldades, pois em geral pouco se sabe sobre a estrutura do complexo. Os conceitos que adota, porém, em especial o do equilíbrio entre os reagentes e o complexo ativado, levam a uma abordagem mais geral, empírica, na qual o processo de ativação se exprime em termos de funções termodinâmicas.

(a) Parâmetros de ativação

Se aceitarmos $\bar{K}^‡$ como uma constante de equilíbrio (apesar do abandono de um modo de vibração de $C^‡$), podemos exprimi-la em termos de uma **energia de Gibbs de ativação**, $\Delta^‡G$, pela definição[6]

$$\Delta^‡G = -RT \ln \bar{K}^‡ \quad [27.57]$$

[6]Todas as grandezas $\Delta^‡X$, nesta seção, são grandezas termodinâmicas *padrões*, $\Delta^‡X^{\ominus}$ Omitiremos o sinal do estado padrão a fim de a notação não ficar sobrecarregada.

A constante de velocidade fica

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h}\frac{RT}{p^{\ominus}} e^{-\Delta^{\ddagger}G/RT} \qquad (27.58)$$

Como $G = H - TS$, a energia de Gibbs de ativação pode ser decomposta numa **entropia de ativação**, $\Delta^{\ddagger}S$, e numa **entalpia de ativação**, $\Delta^{\ddagger}H$, escrevendo

$$\Delta^{\ddagger}G = \Delta^{\ddagger}H - T\Delta^{\ddagger}S \qquad [27.59]$$

Quando a Eq. 27.59 entra na Eq. 27.58, ficamos com

$$k_2 = Be^{\Delta^{\ddagger}S/R}e^{-\Delta^{\ddagger}H/RT} \qquad B = \frac{kT}{h}\frac{RT}{p^{\ominus}} \qquad (27.60)$$

onde absorvemos o parâmetro κ no fator da entropia. Ora, pela definição da energia de ativação, $E_a = RT^2\,(\partial \ln k/\partial T)$, temos $E_a = \Delta^{\ddagger}H + 2RT$,[7] de modo que

$$k_2 = e^2Be^{\Delta^{\ddagger}S/R}e^{-E_a/RT} \qquad (27.61)$$

de onde vem o fator de Arrhenius A,

$$A = e^2Be^{\Delta^{\ddagger}S/R} \qquad (27.62)$$

A entropia de ativação é negativa, pois os dois reagentes se reúnem para formar o complexo. Porém, se houver uma redução de entropia maior do que a que seria esperada pelo simples encontro de A e B, o fator de Arrhenius A seria menor do que o calculado pela teoria da colisão. Portanto, a redução extra de entropia, $\Delta^{\ddagger}S_{\text{estérica}}$, pode ser identificada como a origem do fator estérico da teoria da colisão e teremos

$$P = e^{\Delta^{\ddagger}S_{\text{estérica}}/R} \qquad (27.63)$$

Assim, quanto maiores forem as complicações estéricas para o êxito do encontro, mais negativo será o valor de $\Delta^{\ddagger}S_{\text{estérica}}$ e menor o valor de P.

As energias de Gibbs, as entalpias e as entropias de ativação são bastante empregadas nas análises de velocidades de reações experimentais, especialmente no caso de reações orgânicas em solução. São mencionadas nas relações entre constantes de equilíbrio e velocidades de reação, nas **análises de correlação**, em que ln K (que é igual a $-\Delta_rG^{\ominus}/RT$) é lançado contra ln k (que é proporcional a $-\Delta^{\ddagger}G/RT$). Em muitos casos a correlação é linear, significando que, à medida que a reação se torna mais favorável, a constante de velocidade aumenta (Fig. 27.9). Esta correlação linear é a origem da denominação **relação linear da energia livre** (sigla em inglês LFER; veja a *Bibliografia recomendada*).

Fig. 27.9 Numa série de reações semelhantes, à medida que o valor da energia de Gibbs padrão da reação aumenta, a barreira da ativação diminui. A correlação aproximadamente linear entre $\Delta^{\ddagger}G$ e $\Delta_rG^{\ominus}$ é a origem das relações lineares da energia livre.

(b) Reações entre íons

A versão termodinâmica da teoria do complexo ativado simplifica a discussão das reações em solução. A teoria termodinâmica estatística é muito complicada para ser adotada, pois o solvente participa do complexo ativado. Na versão termodinâmica, combina-se a lei de velocidade

$$\frac{d[P]}{dt} = k^{\ddagger}[C^{\ddagger}] \qquad (27.64)$$

com a constante termodinâmica de equilíbrio

$$K = \frac{a_{C^{\ddagger}}}{a_Aa_B} = K_{\gamma}\frac{[C^{\ddagger}]}{[A][B]} \qquad K_{\gamma} = \frac{\gamma_{C^{\ddagger}}}{\gamma_A\gamma_B} \qquad (27.65)$$

Então,

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B] \qquad k_2 = \frac{k^{\ddagger}K}{K_{\gamma}} \qquad (27.66)$$

Se k_2° for a constante de velocidade quando os coeficientes de atividade forem iguais a 1 (isto é, $k_2^{\circ} = k^{\ddagger}K$), podemos escrever

$$k_2 = \frac{k_2^{\circ}}{K_{\gamma}} \qquad (27.67)$$

Em concentrações baixas, os coeficientes de atividade podem ser expressos em termos da força iônica, I, da solução, mediante a lei limite de Debye-Hückel (Seção 10.2c, especialmente a Eq. 10.17) na forma

[7]Para reações em soluções, $E_a = \Delta^{\ddagger}H + RT$.

$$\log \gamma_J = -Az_J^2 I^{1/2} \quad (27.68)$$

Em soluções aquosas, a 298 K, $A = 0,509$. Então

$$\log k_2 = \log k_2^\circ - A\{z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2\}I^{1/2} = \log k_2^\circ + 2Az_A z_B I^{1/2} \quad (27.69)$$

Os números de carga de A e B são z_A e z_B, positivos para cátions e negativos para ânions. O número de carga do complexo ativado é $z_A + z_B$.

A Eq. 27.69 traduz o **efeito salino cinético**, a variação da constante de velocidade de uma reação iônica com a força iônica da solução (Fig. 27.10). Se os íons reagentes tiverem o mesmo sinal (como na reação entre cátions ou entre ânions), então o crescimento da força iônica pela adição de íons inertes aumenta a constante de velocidade. A formação de um só complexo iônico, com carga elevada, a partir de íons com cargas menores, é favorecida por uma força iônica elevada, pois a atmosfera iônica do novo íon é mais densa e este íon interage mais fortemente com esta atmosfera. Inversamente, os íons de cargas opostas reagem mais lentamente em soluções com força iônica alta. Neste caso, as cargas se cancelam e o complexo tem interação mais fraca com a sua respectiva atmosfera do que os íons separados.

Exemplo 27.3
Análise do efeito salino cinético

A constante da hidrólise do $[CoBr(NH_3)_5]^{2+}$ em meio alcalino varia com a força iônica conforme os dados da tabela seguinte. Que se pode dizer sobre a carga do complexo ativado na etapa determinante da velocidade?

I	0,0050	0,0100	0,0150	0,0200	0,0250	0,0300
k/k°	0,718	0,631	0,562	0,515	0,475	0,447

Método De acordo com a Eq. 27.69, o gráfico de log (k/k°) contra $I^{1/2}$ dará uma reta com o coeficiente angular $1,02z_A z_B$, de onde se podem deduzir as cargas dos íons envolvidos na formação do complexo ativado.

Resposta Monta-se a seguinte tabela:

I	0,0050	0,0100	0,0150	0,0200	0,0250	0,0300
$I^{1/2}$	0,071	0,100	0,122	0,141	0,158	0,173
$\log(k/k^\circ)$	−0,14	−0,20	−0,25	−0,29	−0,32	−0,35

Fig. 27.10 Dados do efeito salino cinético em reações em água a 298 K. Os tipos de íons aparecem como esferas em diferentes tonalidades, e os coeficientes angulares das retas são os da lei limite de Debye-Hückel e da Eq. 27.69.

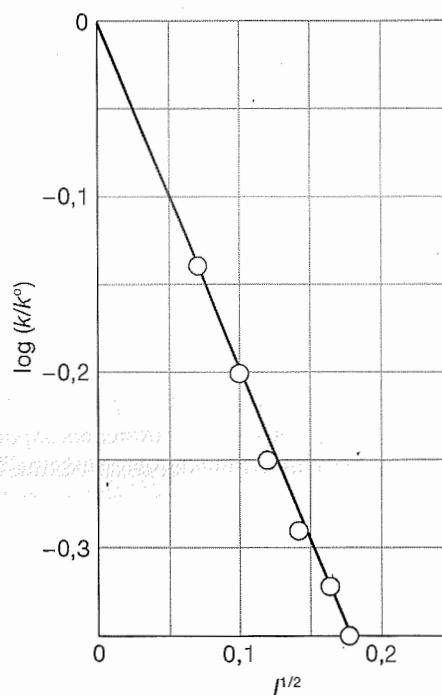



Fig. 27.11 Dependência entre a força iônica e a constante de velocidade de reação de hidrólise. O coeficiente angular da reta dá informação a respeito dos tipos de carga das espécies que participam da formação do complexo ativado da reação da etapa determinante da velocidade. Veja o Exemplo 27.3.

Exemplo 27.3 *(continuação)*
Estes pontos estão lançados na Fig. 27.11. O coeficiente angular da reta (dos mínimos quadrados) é –2,04 e então $z_A z_B = -2$. Como $z_A = -1$, para o íon OH^-, se este íon estiver envolvido na formação do complexo ativado, o número de carga do outro íon é +2. Esta análise sugere que o cátion pentaminobromocobalto(III) participa da formação do complexo ativado.

Comentário A constante de velocidade também é influenciada pela constante dielétrica do meio.

Exercício proposto 27.3
Sabe-se que um íon com o número de carga +1 participa do complexo ativado de uma reação. Deduza o número de carga do outro íon pelos seguintes dados:

I	0,0050	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
$k/k°$	0,930	0,902	0,884	0,867	0,853	0,841

[–1]

A DINÂMICA DAS COLISÕES MOLECULARES

Chegamos agora ao terceiro e mais detalhado nível do exame dos fatores que presidem as velocidades das reações.

27.6 COLISÕES REATIVAS

Os feixes moleculares permitem o estudo das colisões entre moléculas em estados de energia preestabelecidos e são usados para se determinarem os estados dos produtos numa colisão reativa. Esse tipo de informação é indispensável para se ter uma idéia completa da reação, pois a constante de velocidade é, na realidade, uma média resultante de eventos em que os reagentes, em diversos estados iniciais, evoluem até os produtos, também nos respectivos e diferentes estados finais.

(a) Investigação experimental das colisões reativas

A informação experimental detalhada sobre os processos que se passam nas colisões reativas é obtida pela investigação de feixes moleculares, especialmente de feixes moleculares cruzados (Fig. 27.12). O detector dos produtos da colisão entre os dois feixes pode estar em diferentes ângulos a fim de se levantar a distribuição angular dos produtos. Uma vez que as moléculas dos feixes colidentes podem ter diferentes energias (por exemplo, diferentes energias de translação, selecionadas por filtros de setores circulares rotativos e bocais supersônicos, ou diferentes energias de vibração, pela excitação seletiva provocada por luz de laser, como mostrado no Boxe 27.2) e diferentes orientações (mediante campos elétricos apropriados), é possível estudar a dependência entre o êxito de uma colisão e essas variáveis e investigar o efeito de cada uma sobre o produto das colisões.

Um método de examinar a distribuição de energia nos produtos é a **quimiluminescência no infravermelho**, na qual se observa a radiação infravermelha emitida pelas moléculas excitadas ao voltarem para os respectivos estados fundamentais. Pelo estudo das intensidades do espectro de emissão no infravermelho é possível determinar as populações dos estados vibracionais (Fig. 27.13). Outro método usa a **fluorescência induzida por luz de laser**. Nesta técnica, a luz de um laser excita a molécula do produto a um certo nível de vibração-rotação; a intensidade da fluorescência emi-

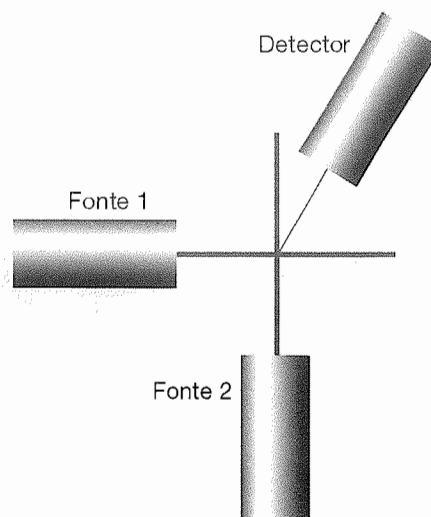



Fig. 27.12 Montagem de experiência com feixes cruzados. As moléculas, em estados bem definidos, são geradas em duas fontes separadas e os feixes correspondentes cruzam-se perpendicularmente um ao outro. O detector responde às moléculas (que podem ser as do produto de uma reação química) espalhadas numa certa direção.

BOXE 27.2 Controle de reações químicas com lasers

Uma meta que já existe há muito tempo na química é o controle da velocidade e distribuição de produtos em reações químicas, com vistas à minimização de reações laterais indesejáveis e à melhoria da eficiência de processos industriais. Já temos à nossa disposição uma série de estratégias de sucesso para conquistar essa meta. Por exemplo, é possível sintetizar um catalisador que acelere um tipo específico de reação, mas não outras, podendo, então, ser formado um produto desejado mais rapidamente do que um não desejado. Porém, essa estratégia não é muito geral, pois é necessário desenvolver um novo catalisador para cada tipo de reação de interesse. Uma estratégia mais ambiciosa e potencialmente mais eficaz consiste em utilizar lasers para preparar estados específicos de moléculas reagentes, que levem a um complexo ativado específico e, portanto, a um produto específico, talvez nem mesmo o produto principal isolado em condições normais de laboratório. Aqui examinamos duas maneiras segundo as quais o resultado de uma reação química pode ser afetado por irradiação de laser.

Algumas reações podem ser controladas excitando os reagentes a estados vibracionais diferentes. Consideremos a reação em fase gasosa entre H e HOD. Observou-se que H_2 e OD são os produtos preferidos quando átomos de H em equilíbrio térmico reagem com moléculas de HOD vibracionalmente excitadas preparadas por irradiação de laser em um comprimento de onda que excite o modo de estiramento do H—OD do nível de energia $\nu = 0$ até o $\nu = 4$. Por outro lado, quando o mesmo modo de estiramento é excitado até o nível de energia $\nu = 5$, HD e H são os produtos preferidos. É comum referir-se a essa estratégia de controle como *química seletiva por modo* e tem sido empregada para alterar distribuições do produto numa série de reações bimoleculares. No entanto, a técnica é limitada aos casos em que a energia pode ser depositada e permanece localizada no modo vibracional desejado do reagente por um tempo que é muito mais longo do que o tempo de reação. Isto é de difícil consecução em moléculas grandes, nas quais a relaxação vibracional intramolecular redistribui energia entre os diversos modos vibracionais em poucos picossegundos.

Uma estratégia que procura evitar o problema da relaxação vibracional utiliza lasers ultra-rápidos e relaciona-se intimamente com as técnicas empregadas para a detecção espectroscópica de estados de transição (Boxe 27.1). Consideremos a reação $I_2 + Xe \rightarrow XeI^* + I$, que ocorre via mecanismo de arpão com um estado de transição simbolizado por $[Xe^+ ... I^- ... I]$ (Seção 27.1c). A reação pode ser iniciada por excitação do I_2 a um estado eletrônico pelo menos 52.460 cm^{-1} acima do estado fundamental e então seguido pela medição da dependência com o tempo da quimioluminescência do XeI^*. Para ter controle sobre o rendimento do produto, pode-se utilizar um par de pulsos em femtossegundos para induzir a reação. O primeiro pulso excita a molécula de I_2 a um estado eletrônico de baixa energia e não-reativo. Já sabemos que a excitação por pulso de femtossegundos gera um pacote de ondas que pode ser tratado como uma partícula que viaja pela superfície de energia potencial. Neste caso, o pacote de ondas não tem energia suficiente para reagir, mas a excitação por outro pulso de laser com o devido comprimento de onda pode suprir a energia adicional necessária. Segue que complexos ativados com diferentes geometrias podem ser preparados, variando-se o retardo de tempo entre os dois pulsos, já que o pacote de ondas parcialmente localizado estará em diferentes locais ao longo da superfície de energia potencial, à medida que evolui após ser formado pelo primeiro pulso. Como a reação ocorre via mecanismo de arpão, espera-se que o rendimento do produto seja ótimo se o segundo pulso é aplicado quando o pacote de ondas está num ponto onde a distância $Xe...I_2$ é a boa para ocorrer a transferência eletrônica do Xe para o I_2 (veja Exemplo 27.2). Esse tipo de controle da reação I_2 + Xe foi comprovado (veja *Bibliografia recomendada*).

Até aqui, as técnicas de controle que discutimos foram aplicadas apenas a reações entre moléculas relativamente pequenas, com superfícies de energia potencial simples e bem compreendidas. A extensão dessas técnicas para a síntese controlada de materiais no trabalho de rotina em laboratório exigirá conhecimento mais sofisticado de como pulsos de laser podem ser combinados para estimular uma resposta molecular específica num sistema complexo.

Questões para discussão

1. Outro método de direcionar o produto de uma reação química consiste na utilização de feixes moleculares para controlar as orientações relativas dos reagentes durante uma colisão. Considere a reação $Rb + CH_3I \rightarrow RbI + CH_3$. Como as moléculas de CH_3I e os átomos de Rb deveriam ser orientados de forma a maximizar a produção de RbI?

2. Consulte fontes da literatura e prepare um relatório conciso de como os lasers têm sido utilizados para controlar uma das seguintes reações: Cl + HOD, $NH_3^+ + ND_3$ ou K + HF.

Bibliografia recomendada

R.J. Gordon, L. Zhu, and I. Seideman, Coherent control of chemical reactions. *Acc. Chem. Res.* **32**, 1007 (1999).

R.N. Zare, Laser control of chemical reactions. *Science* **279**, 1875 (1998).

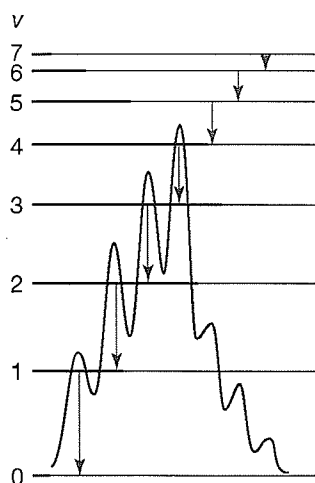



Fig. 27.13 Quimiluminescência no infravermelho do CO formado na reação O + CS → CO + S, proveniente de populações em estados de não-equilíbrio na ocupação dos diversos estados de vibração do CO e da relaxação radioativa até o equilíbrio.

tida é acompanhada e interpretada em termos da população inicial do nível ocupado. Quando as moléculas investigadas não fluorescem eficientemente, a espectroscopia Raman anti-Stokes coerente (sigla em inglês CARS, Seção 16.16) pode ser usada para acompanhar o progresso da reação. Técnicas de **ionização multifóton** (sigla em inglês MPI) também são boas alternativas para moléculas com baixa fluorescência. Em MPI, a absorção de vários fótons pela molécula leva à sua ionização, se a energia total dos fótons for maior que a energia de ionização da molécula. Um ou mais pulsos de laser são utilizados para gerar os íons moleculares, que são então detectados por espectrometria de massa por tempo de vôo (TOF-MS, Seção 22.7). A distribuição angular dos produtos também pode ser obtida pela **imagem dos produtos da reação**. Nesta técnica, os íons dos produtos são acelerados por um campo elétrico na direção de uma tela fosforescente e a luz emitida dos pontos específicos onde os íons atingem a tela é projetada por um dispositivo de carga acoplada (CCD, Seção 16.1). Uma variante importante da MPI é a **ionização multifóton ressonante** (sigla em inglês REMPI), onde um ou mais fótons são usados para gerar íons a partir do estado excitado. A vantagem desta técnica está no fato de o experimentalista poder escolher que reagente ou produto estudar, sintonizando a freqüência do laser à banda de absorção eletrônica de uma molécula específica.

(b) Dinâmica de estado a estado

Na Seção 27.1 introduzimos o conceito de seção eficaz de colisão, e vimos que a constante de velocidade de uma reação de segunda ordem, k_2, podia ser expressa como uma média ponderada pela distribuição de Boltzmann das seções eficazes de colisões reativas e velocidades relativas de aproximação. A Eq. 27.14 pode ser reescrita como

$$k_2 = \langle \sigma v_{\text{rel}} \rangle N_A \qquad (27.70)$$

em que os colchetes simbolizam uma média calculada pela distribuição de Boltzmann. As investigações dos feixes moleculares levam a uma versão mais detalhada desta grandeza, a de uma **seção eficaz de colisão estado a estado**, $\sigma_{nn'}$ e assim a uma **constante de velocidade estado a estado**, $k_{nn'}$:

$$k_{nn'} = \langle \sigma_{nn'} v_{\text{rel}} \rangle N_A \qquad (27.71)$$

A constante de velocidade k_2 é a soma da constante de velocidade estado a estado, estendida a todos os estados finais (pois a reação é bem-sucedida qualquer que seja o estado final dos produtos) e sobre a soma dos estados iniciais, promediados pela distribuição de Boltzmann (pois os reagentes, no estado inicial, têm uma distribuição de populações típicas do equilíbrio na temperatura T):

$$k_2 = \sum_{nn'} k_{nn'}(T) f_n(T) \qquad (27.72)$$

em que $f_n(T)$ é o fator de Boltzmann correspondente à temperatura T. Conclui-se, portanto, que se for possível calcular a seção eficaz de colisão estado a estado, para uma ampla faixa de velocidades de aproximação e de estados iniciais e finais, poderemos calcular a constante de velocidade da reação.

27.7 SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL

Um dos conceitos mais importantes na discussão dos resultados, e nos cálculos das seções eficazes de colisão estado a estado, é o de **superfície de energia potencial** da reação. Esta superfície é a energia potencial em função das posições relativas de todos os átomos que participam da reação. Ela pode ser construída a partir de dados experimentais, com as técnicas descritas na Seção 27.6, ou através de cálculos *ab initio* com orbitais moleculares (Seção 14.9b). O método teórico requer o cálculo sistemático da energia do sistema num grande número de arranjos geométricos diferentes. Técnicas computacionais especiais são utilizadas para levar em consideração a correlação eletrônica que surge da interação instantânea entre os elétrons à medida que se aproximam ou se afastam uns dos outros numa molécula ou num aglomerado molecular. Estas técnicas são computacionalmente muito dispendiosas, o que faz com que apenas sistemas com partículas pequenas possam ser tratados teoricamente, como por exemplo as reações $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ e H

$+ H_2O \rightarrow OH + H_2$. Uma alternativa é utilizar métodos semi-empíricos, onde os resultados dos cálculos são combinados com parâmetros experimentais para construir a superfície de energia potencial.

Para ilustrar as características de uma superfície de energia potencial, consideremos a colisão entre um átomo de H e uma molécula de H_2. O cálculo detalhado mostra que a aproximação de um átomo de H ao longo do eixo da ligação H—H exige menos energia para a reação do que em qualquer outra direção de aproximação. Vamos inicialmente limitar a exposição a esta aproximação colinear. Dois parâmetros definem as separações nucleares: a separação H_A—H_B, R_{AB}, e a separação H_B—H_C, R_{BC}.

No início do processo, R_{AB} é infinita e R_{BC} é o comprimento de equilíbrio da ligação no H_2. No final de uma colisão bem-sucedida, R_{AB} é igual ao comprimento de equilíbrio da ligação e R_{BC} é infinita. A energia total do sistema de três átomos depende das separações relativas, e pode ser calculada pelo método dos orbitais moleculares. O gráfico da energia total do sistema em função de R_{AB} e R_{BC} dá a superfície de energia potencial desta reação colinear (Fig. 27.14). A superfície é, comumente, representada pelas isopletas de energia no plano dos dois parâmetros, ou seja, por diagramas de contorno (Fig. 27.15).

Quando R_{AB} for muito grande, a variação da energia potencial representada pela superfície, à medida que R_{BC} se altera, é a de uma molécula de H_2 isolada em função do comprimento da ligação. Um corte da superfície em $R_{AB} = \infty$, por exemplo, coincide com a curva da energia potencial de ligação do H_2, Fig. 14.3. Na outra borda do diagrama, onde R_{BC} é muito grande, um corte da superfície é a curva da energia potencial de uma molécula H_AH_B isolada.

Fig. 27.15 Isopletas de energia potencial correspondentes à Fig. 27.14. Os pontos R_e assinalam a distância de equilíbrio numa molécula de H_2, com o terceiro átomo muito afastado.

A trajetória dos átomos no processo de colisão depende da energia total que possuem, isto é, da soma das energias cinética e potencial. Podemos ter uma idéia das trajetórias que correspondem ao mínimo de energia potencial. Por exemplo, consideremos as modificações da energia potencial quando H_A se aproxima de H_BH_C. Se o comprimento da ligação H_B—H_C for constante durante a apro-

Fig. 27.14 Superfície de energia potencial da reação $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ quando os átomos colidirem sobre um eixo.

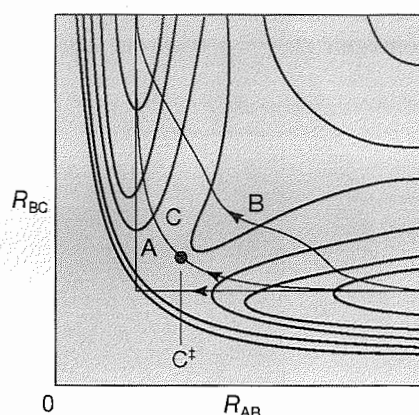



Fig. 27.16 Algumas trajetórias sobre a superfície de energia potencial da Fig. 27.15. A trajetória A corresponde a uma via em que R_{BC} fica constante à medida que H_A se aproxima da molécula H_BH_C. A trajetória B corresponde a uma via em que R_{BC} se alonga um tanto num estágio inicial da aproximação de H_A. A trajetória C é aquela que acompanha o fundo do vale da superfície potencial.

ximação inicial de H_A, a energia potencial do conjunto H_3 irá aumentar ao longo da trajetória assinalada por A na Fig. 27.16. Vemos que a energia potencial atinge valores muito altos quando H_A é comprimido contra a molécula H_BH_C e depois diminui fortemente quando H_C rompe a ligação e se afasta para uma grande distância. Pode-se imaginar uma outra via da reação (B) na qual o comprimento da ligação $H_B—H_C$ aumenta enquanto H_A ainda está bem afastado. As duas trajetórias são possíveis, embora a energia cinética das partículas deva ser suficientemente elevada, pois são atingidas regiões de alta energia potencial no decorrer dos processos.

A trajetória da energia potencial mais baixa, a assinalada por C, corresponde a um aumento de R_{BC} à medida que HA se aproxima e principia a formar uma ligação com HB. A ligação $H_B—H_C$ se relaxa pela influência do átomo que se aproxima e a energia potencial só se eleva até a região do ponto de sela da superfície, assinalada pelo **ponto de sela** $C^‡$. O processo de encontro de menor energia potencial é aquele em que os átomos seguem a rota C pelo fundo do vale da superfície de energia potencial, sobem até o ponto de sela e descem pelo outro lado, para o outro vale da superfície, enquanto a nova ligação $H_A—H_B$ atinge o comprimento de equilíbrio e H_C se afasta até o infinito. É sobre esta trajetória que se mede a coordenada de reação que encontramos pela primeira vez na Seção 25.5.

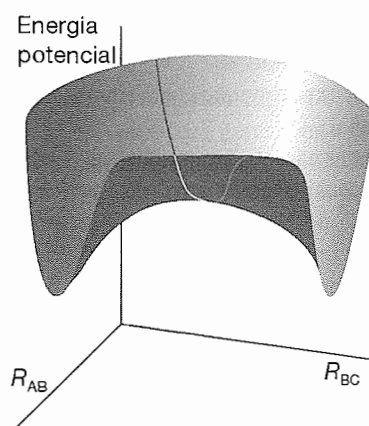



Fig. 27.17 O estado de transição é um conjunto de configurações (simbolizadas pela curva que passa pelo ponto de sela) através do qual as trajetórias das colisões bem-sucedidas devem passar.

Podemos agora fazer a ligação com a teoria do complexo ativado para as velocidades de reação. Em termos das trajetórias sobre as superfícies de potencial, o estado de transição pode ser identificado como uma geometria crítica tal que toda trajetória que passa através desta geometria provoca a reação (Fig. 27.17).

27.8 ALGUNS RESULTADOS DE EXPERIÊNCIAS E DE CÁLCULOS

Para ter êxito na passagem de reagentes a produtos, as moléculas que se encontram devem ter energia cinética suficiente para conseguir atingir o ponto de sela da superfície potencial. Portanto, a forma da superfície pode ser obtida experimentalmente pela variação da velocidade relativa de aproximação (mediante a escolha apropriada das velocida-

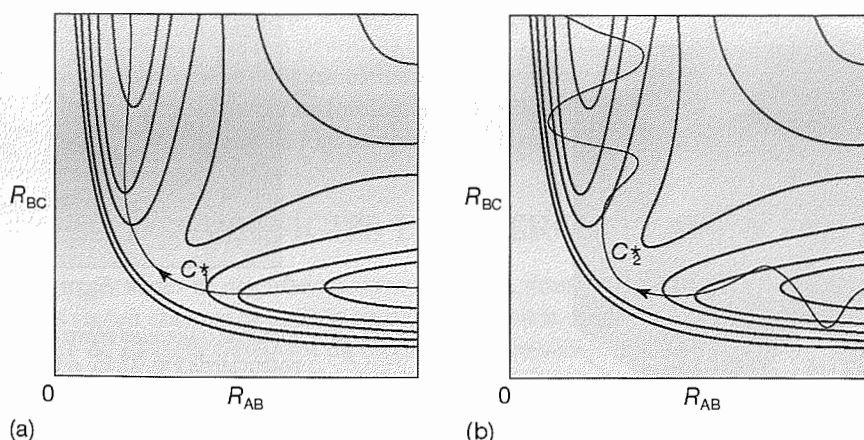



Fig. 27.18 Alguns encontros moleculares bem-sucedidos (*) e sem sucesso. (a) A curva C_1^* corresponde à trajetória ao longo do fundo do vale da energia potencial. (b) A curva C_1^* é a de uma aproximação entre H_A e uma molécula H_{BC} vibrante; há a formação de uma molécula H_{AB} vibrante quando o átomo H_C se afasta.

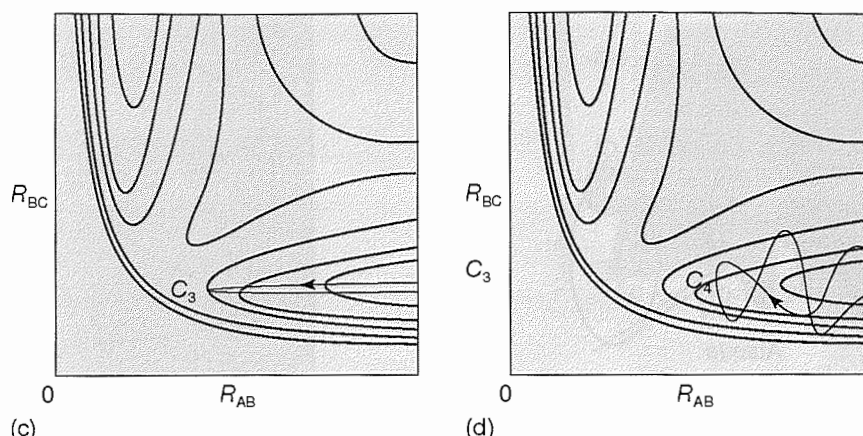



Fig. 27.18 *(Continuação)* (c) A curva C_3 corresponde a uma aproximação de H_A de uma molécula H_{BC} não-vibrante, com energia cinética de translação insuficiente para a reação. (d) A curva C_4 corresponde a uma aproximação entre H_A e uma molécula H_{BC} vibrante, mas com energia e fase da vibração que não levam ao sucesso da reação.

des das moléculas nos feixes) e pela variação da excitação de vibração, acompanhando-se então a ocorrência da reação e os estados de vibração excitados dos produtos (Fig. 27.18). Por exemplo, um problema que pode ser resolvido é o de saber se é melhor disparar os reagentes, uns contra os outros, com energias cinéticas de translação muito elevadas, ou então fazer com que se aproximem em estados de vibração muito altos. Na figura, a trajetória C_2^*, na qual a molécula H_BH_C está com as vibrações muito excitadas, é mais eficiente ou não para levar à reação do que a trajetória C_1^*, na qual a energia total é a mesma que na trajetória anterior, mas a energia cinética é muito alta?

(a) A direção do ataque e a separação

A Fig. 27.19 mostra os resultados de um cálculo da energia potencial no processo de um átomo de H se aproximar de uma molécula de H_2, sob diferentes ângulos. Em cada caso, a ligação do H_2 relaxa para o comprimento ótimo. A barreira de potencial é mínima no ataque colinear, como admitimos. (Devemos não perder de vista que outras linhas de ataque podem, também, ter êxito e contribuírem para a velocidade final da reação.) A Fig. 27.20 mostra as variações de energia potencial quando um átomo de Cl se aproxima de uma molécula de HI. A barreira mais baixa se ergue quando o átomo de Cl se desloca dentro de um cone com semi-ângulo do vértice de 30°, com a origem no átomo de H. A importância deste resultado para o cálculo do fator estérico da teoria da colisão merece ser ressaltada: nem toda colisão tem êxito, pois nem toda tem a direção de aproximação no interior do cone reativo.

Se a colisão for pegajosa, de modo que os reagentes ao colidirem ficam circulando um em torno do outro, os produtos são lançados em direções aleatórias, pois se perde, na colisão, a memória da direção da aproximação inicial. Uma rotação se faz num intervalo de tempo da ordem de 1 ps, de modo que se a colisão estiver terminada num intervalo de tempo menor, o complexo não terá tempo de girar e os produtos serão lançados em certas direções específicas. Na colisão entre o K e o I_2, por exemplo, a maior parte do produto

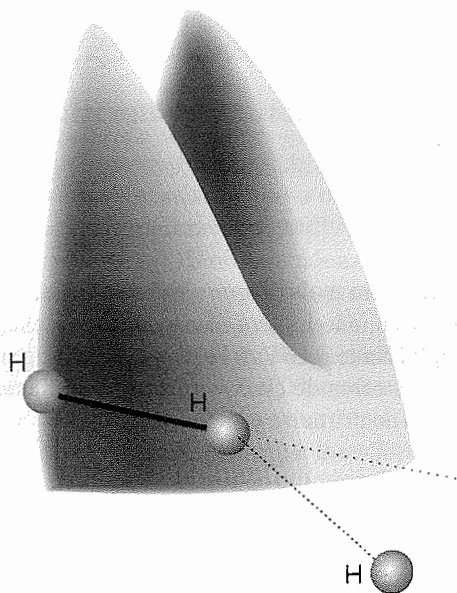



Fig. 27.19 Indicação da anisotropia das variações da energia potencial quando H se aproxima de H_2 sob diferentes ângulos de ataque. O ataque colinear tem a menor barreira de potencial da reação. A superfície mostra o perfil da energia potencial ao longo da coordenada de reação para cada configuração.

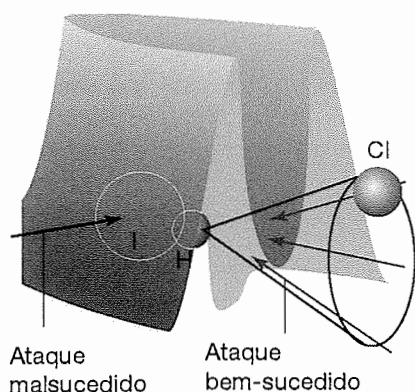



Fig. 27.20 Barreira de energia potencial para a aproximação entre o Cl e o HI. Neste caso, os encontros bem-sucedidos só ocorrem quando o Cl se aproxima do H dentro de um cone com o vértice no átomo de H.

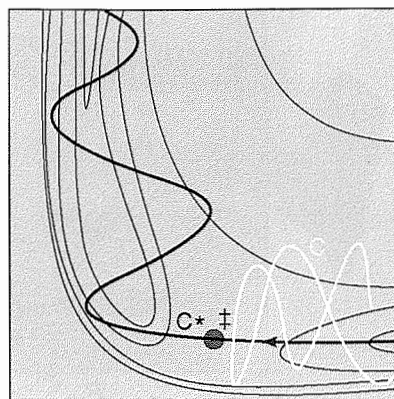



Fig. 27.21 Superfície de energia potencial atratora. Um encontro bem-sucedido (C*) envolve energia cinética de translação elevada e leva a produto em estados excitados de vibração.

é lançada para a frente.[8] Esta distribuição é compatível com o mecanismo do arpão (Seção 27.1c), pois a transição se dá a grande separação. Na colisão entre o K e o CH_3I, por outro lado, a reação só se passa se houver estreita aproximação. Nesta reação, o átomo de K colide, efetivamente, com um muro muito grande e o produto KI é refletido para trás. A percepção desta anisotropia da distribuição angular dos produtos proporciona indicações sobre as distâncias e orientações dos reagentes e também mostra se o evento se completa em intervalo maior ou menor do que 1 ps.

(b) Superfícies atratoras e superfícies repulsoras

Algumas reações são muito sensíveis à forma da energia dos reagentes, se vibracional ou se translacional. Por exemplo, se duas moléculas de HI forem disparadas uma contra a outra com mais do que o dobro da energia de ativação da reação, não haverá reação se toda a energia for de translação. Na reação $F + HCl \rightarrow Cl + HF$, por exemplo, a reação é cerca de cinco vezes mais eficiente quando o HCl está no primeiro estado excitado de vibração do que quando está, com a mesma energia, no estado fundamental de vibração.

A origem dessas circunstâncias fica evidente pelo exame da superfície de energia potencial. A Fig. 27.21 mostra uma **superfície atratora**, onde o ponto de sela ocorre precocemente na curva da coordenada de reação. A Fig. 27.22 mostra uma **superfície repulsora**, com o ponto de sela muito remoto sobre a mesma curva. Uma superfície que é atratora num sentido da curva é repulsora no sentido oposto.

Considere uma superfície atratora. Se a molécula inicial estiver com as vibrações excitadas, a colisão com uma molécula incidente leva o sistema ao longo de C. A trajetória tomada, porém, está obstada na região dos reagentes e não leva o sistema para o ponto de sela. Porém, se a mesma quantidade de energia estiver presente exclusivamente como energia cinética de translação, o sistema avança até C* e atravessa tranqüilamente o ponto de sela, atingindo a região dos produtos. Podemos então afirmar que as superfícies de energia potencial que forem atratoras operam com maior eficiência se a energia disponível for a do movimento de translação relativo. Além disso, a superfície de potencial mostra que, uma vez transposto o ponto de sela, a trajetória corre pelas escarpas do vale dos produtos e passa de um lado para outro do vale, à medida que os produtos se separam. Em outras palavras, os produtos saem da reação em estados excitados de vibração.

Imaginemos agora uma superfície repulsora (Fig. 27.22). Sobre a trajetória C, a energia na colisão é em grande parte de translação. À medida que os reagentes se aproximam um do outro, a energia potencial se eleva. A trajetória os conduz às escarpas opostas do vale e há uma reflexão que os devolve à região inicial. Esta trajetória corresponde a um encontro malsucedido, embora a energia seja suficiente para a reação. Sobre C*, parte da energia é de vibração das moléculas do reagente e o movimento faz com que a trajetória ondule de um lado para outro do vale ao se aproximar do

[8] Há um detalhe a comentar. Nos feixes moleculares opera-se, em geral, com o sistema de coordenadas do centro de massa do sistema. A origem do sistema é o centro de massa dos reagentes que colidem e a colisão ocorre sempre na origem. A maneira de operar e de interpretar os eventos no sistema do centro de massa envolve muitos detalhes para o objetivo que temos em vista. Em todo caso, é preciso ressaltar que o significado de "para frente" e de "para trás" não é o convencional sem maiores qualificações. Vale a pena consultar a *Bibliografia recomendada*.

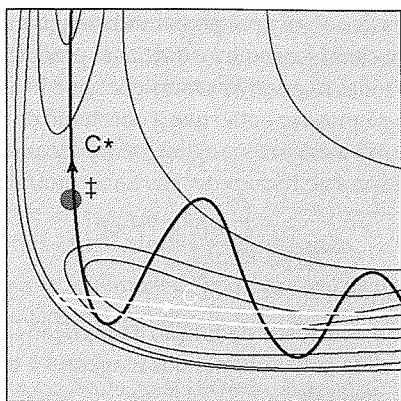



Fig. 27.22 Superfície de energia potencial repulsora. Um encontro bem-sucedido (C*) envolve energia de vibração inicial e leva a produtos com muita energia cinética de translação. Uma reação que tem superfície atratora num sentido tem-na repulsora no sentido oposto.

Fig. 27.23 Trajetórias calculadas de um encontro reativo entre A e uma molécula vibrante BC. Esta reação a modo direto ocorre entre o H e o H_2.
(M. Karplus, R.N. Porter e R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.* **43**, 3258 (1965).)

ponto de sela. Este movimento pode ser suficiente para fazer o sistema contornar o ponto de sela e entrar no vale dos produtos. Neste caso, a molécula produto estará, provavelmente, num estado de vibração não excitado. As reações com superfícies de potencial repulsoras, por isso, provavelmente serão mais eficientes quando o excesso de energia dos reagentes estiver presente como vibrações. Este é o caso da reação $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$, por exemplo.

(c) Trajetórias clássicas

Pode-se ter a imagem clara do evento reacional usando-se a mecânica clássica para calcular as trajetórias dos átomos que participam da reação, a partir de um conjunto de condições iniciais, como as velocidades, orientações relativas e energias internas dos reagentes. Os valores iniciais utilizados para a energia interna refletem a quantização da energia eletrônica, vibracional e rotacional das moléculas, embora a mecânica quântica não seja usada explicitamente no cálculo da trajetória.

A Fig. 27.23 mostra o resultado de um destes cálculos com as posições dos três átomos na reação $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$. A coordenada horizontal é o tempo e a vertical, as separações. A ilustração mostra a vibração da molécula original e a aproximação do átomo atacante. A reação em si, a troca de parceiros, ocorre muito rapidamente e é um exemplo de **processo a modo direto**. A molécula formada se agita internamente, mas entra em vibração harmônica permanente à medida que o átomo deslocado se afasta. A Fig. 27.24 mostra exemplo de **processo a modo complexo**, em que o complexo ativado sobrevive durante intervalo de tempo relativamente longo. A reação da ilustração é a reação de troca KCl + NaBr $\rightarrow$ KBr + NaCl. O complexo ativado persiste durante cerca de 5 ps, durante os quais os átomos fazem 15 oscilações antes da dissociação nos produtos.

(d) Teoria do espalhamento quântico

Os cálculos de trajetórias clássicas não levam em conta o fato de que o movimento dos átomos, elétrons e núcleos é governado pela mecânica quântica. O conceito de trajetória fica enfraquecido e é substituído pelo desdobramento da função de onda que representa inicialmente os reagentes e, no final, os produtos.

Cálculos quânticos completos de trajetórias e de constantes de velocidade são muito dispendiosos computacionalmente, pois é necessário considerar todos os estados eletrônicos, vibracionais e rotacionais ocupados por cada átomo ou molécula no sistema, numa dada temperatura. É comum definir um "canal" como um grupo de moléculas em estados quânticos permitidos bem definidos. Assim, numa certa temperatura, há muitos canais que representam os reagentes e muitos que representam os produtos, sendo algumas transições entre canais possíveis e outras não. Além disso, nem toda a transição leva a uma reação química. Por exemplo, o processo $H_2^* + OH \rightarrow H_2 + (OH)^*$, onde o asterisco representa um estado excitado, descreve a transferência de energia entre H_2 e OH, ao passo que o processo $H_2^* + OH \rightarrow H_2O + H$ representa uma reação química. O fator complicador no cálculo quântico de trajetórias e de constantes de velocidade, mesmo neste exemplo simples de sistema com quatro átomos, é que muitos canais reagentes presentes numa certa temperatura podem levar aos produtos desejados, $H_2O + H$, que podem, eles mesmos, ser formados por muitos canais diferentes. A **probabilidade cumulativa de reação**, $N(E)$, numa energia total fixa E, é escrita como

$$N(E) = \sum_{i,j} P_{i,j}(E) \qquad (27.73)$$

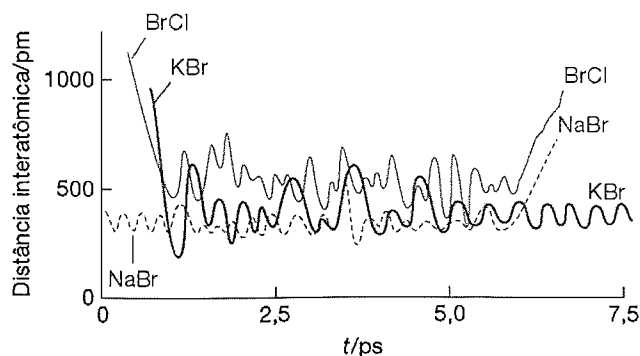



Fig. 27.24 Exemplo de trajetórias calculadas para uma reação a modo complexo, KCl + NaBr → KBr + NaCl, na qual o aglomerado da colisão tem tempo de vida longo. (P. Brumer e M. Karplus, *Faraday Disc. Chem. Soc.* 55, 80 (1973).)

Nesta expressão, $P_{i,j}(E)$ é a probabilidade para uma transição entre um canal reagente i e um canal produto j e a soma se estende a todas as possíveis transições que levam aos produtos. Pode-se mostrar então que a constante de velocidade é dada por

$$k(T) = \frac{\int_0^\infty N(E)e^{-E/kT}\,dE}{hQ_r(T)} \qquad (27.74)$$

onde $Q_r(T)$ é a densidade de função de partição (a função de partição dividida pelo volume) dos reagentes à temperatura T. A significância da Eq. 27.74 é que ela provê uma conexão direta entre uma grandeza experimental, a constante de velocidade, e uma grandeza teórica, $N(E)$.

TABELA 27.3 Resumo dos significados de k

Símbolo	Significado
k	Constante de Boltzmann
k_2	Constante de velocidade de reação de segunda ordem
k_2°	Constante de velocidade a força iônica nula
$k_a, k_b\ldots$	Constantes de velocidade de etapas de um mecanismo individual
$k_a', k_b'\ldots$	Constantes de velocidade de etapas inversas de um mecanismo individual
$k^\ddagger$	Constante de velocidade do decaimento unimolecular de complexo ativado
K	Constante de equilíbrio (adimensional)
K_γ	Razão entre os coeficientes de atividade
$K^\ddagger$	Constante de proporcionalidade entre [C‡] e [A][B] (dimensão, 1/concentração)
κ	Coeficiente de transmissão
$\bar{K}$	Constante de equilíbrio com um modo de vibração descartado, quando multiplicada por $p^\ominus/RT$ (dimensões, 1/concentração). Constante de força de movimento vibratório
k_f	Constante de força

CONCEITOS IMPORTANTES

Colisões reativas

27.1 Teoria da colisão

- ☐ constante de velocidade, $k_2 \propto$ fator estérico × freqüência de colisões × exigência de energia mínima
- ☐ densidade de colisões, o número de colisões (A,B) numa região da amostra num intervalo de tempo dividido pelo volume da região e pela duração do intervalo:

$$Z_{AB} = \sigma(8kT/\pi\mu)^{1/2}N_A^2[A][B]$$

- ☐ forma geral da constante de velocidade,

$$k_2 = N_A\int_0^\infty \sigma(\varepsilon)v_{rel}f(\varepsilon)\,d\varepsilon$$

- ☐ seção eficaz de colisão,

$$\sigma(\varepsilon) = (1 - \varepsilon_a/\varepsilon)\sigma$$

- ☐ fator estérico,

$$P = \sigma^*/\sigma$$

- ☐ seção eficaz reativa, σ^*, a área dentro da qual a molécula deve se aproximar de outra molécula para ocorrer a reação

☐ constante de velocidade pela teoria da colisão,

$$k_2 = P\sigma(8kT/\pi\mu)^{1/2}N_A e^{-E_a/RT}$$

☐ mecanismo do arpão, um processo onde uma transferência de elétrons antecede a remoção de um átomo.

27.2 Reações controladas pela difusão

☐ efeito gaiola, a demora da permanência de uma molécula junto a outra, em virtude da ação das moléculas do solvente

☐ limite do controle pela difusão, uma reação em que a velocidade é governada pela velocidade com que as moléculas colidem umas com as outras em solução,

$$k_d = 4\pi R^* DN_A \approx 8RT/3\eta$$

☐ limite do controle pela ativação, uma reação em solução, em que a velocidade é governada pela velocidade de acumulação de energia suficiente para reagir

27.3 A equação do balanço de massa

☐ equação do balanço de massa,

$$\partial[J]/\partial t = D\partial^2[J]/\partial x^2 - v\partial[J]/\partial x - k[J]$$

Teoria do complexo ativado

☐ teoria do complexo ativado (ACT), uma teoria de constantes de velocidade para reações elementares bimoleculares

27.4 A equação de Eyring

☐ coeficiente de transmissão, κ, a constante de proporcionalidade entre a velocidade de passagem do complexo pelo estado de transição e a freqüência de vibração ao longo da coordenada de reação

☐ equação de Eyring,

$$k_2 = \kappa(kT/h)\bar{K}_c^{\ddagger}$$

27.5 Aspectos termodinâmicos

☐ energia de Gibbs de ativação,

$$\Delta^{\ddagger}G = -RT \ln \bar{K}^{\ddagger}$$

☐ entropia e entalpia de ativação,

$$\Delta^{\ddagger}G = \Delta^{\ddagger}H - T\Delta^{\ddagger}S$$

☐ análise de correlação, um procedimento onde $\ln K$ é representado em função de $\ln k$

☐ relação linear da energia livre (LFER), uma relação linear obtida pela na análise de correlação

☐ efeito salino cinético, o efeito da variação na força iônica na constante de velocidade de uma reação,

$$\log k_2 = \log k_2^{\circ} + 2Az_Az_BI^{1/2}$$

A dinâmica das colisões moleculares

27.6 Colisões reativas

☐ quimiluminescência de infravermelho, um processo no qual moléculas vibracionalmente excitadas emitem radiação no infravermelho quando retornam aos seus estados fundamentais

☐ fluorescência induzida por luz de laser, uma técnica na qual um laser é usado para excitar uma molécula produto a partir de um nível de rotação-vibração específico, sendo então a intensidade da fluorescência monitorada

☐ ionização multifóton (MPI), um processo no qual a absorção de vários fótons por uma molécula leva à sua dissociação

☐ imagem dos produtos da reação, uma técnica para a determinação da distribuição angular dos produtos

☐ ionização multifóton ressonante (REMPI), uma técnica na qual um ou mais fótons levam uma molécula a um estado eletronicamente excitado e fótons adicionais são usados para gerar íons a partir do estado excitado

☐ constante de velocidade,

$$k_2 = \langle \sigma v_{rel} \rangle N_A = \sum_{nn'} k_{nn'}(T) f_n(T)$$

☐ seção eficaz de colisão estado a estado, $\sigma_{nn'}$, a seção eficaz reativa na qual um estado inicial específico se transforma num estado final específico

☐ constante de velocidade estado a estado, a constante de velocidade para uma reação de estado a estado específica:

$$k_{nn'} = \langle \sigma_{nn'} v_{rel} \rangle N_A$$

27.7 Superfícies de energia potencial

☐ superfície de energia potencial, a energia potencial como uma função das posições relativas de todos os átomos que participam da reação

☐ ponto de sela, o ponto mais elevado numa superfície de energia potencial ao longo da coordenada de reação

27.8 Alguns resultados de experiências e de cálculos

☐ superfície atratora, uma superfície de energia potencial na qual o ponto de sela ocorre precocemente na curva da coordenada de reação

☐ superfície repulsora, uma superfície de energia potencial com um ponto de sela muito remoto na curva da coordenada de reação

☐ processo a modo direto, um processo bimolecular onde a troca de parceiros ocorre muito rapidamente

☐ processo a modo complexo, um processo bimolecular onde o complexo ativado sobrevive por um intervalo de tempo relativamente longo

☐ probabilidade cumulativa de reação,

$$N(E) = \Sigma_{i,j} P_{i,j}(E)$$

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Artigos de interesse geral

A.J. Alexander and R.N. Zare, Anatomy of elementary chemical reactions. *J. Chem. Educ.* **75**, 1105 (1998).

S.H. Bauer, General potential energy surfaces for catalytic processes. *J. Chem. Educ.* **76**, 440 (1999).

L.J. Butler, Chemical reaction dynamics beyond the Born–Oppenheimer approximation. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **49**, 125 (1998).

R.W. Carr, Chemical kinetics. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **3**, 345. VCH, New York (1992).

D.C. Clary, Quantum theory of chemical reaction dynamics. *Science* **279**, 1879 (1998).

F.F. Crim, Vibrational state control of bimolecular reactions: discovering and directing the chemistry. *Acc. Chem. Res.* **32**, 877 (1999).

R. de Levie, Stochastics, the basis of chemical dynamics. *J. Chem. Educ.* **77**, 771 (2000).

G.M. Fernández, J.A. Sordo, and T.L. Sordo, Analysis of potential energy surfaces. *J. Chem. Educ.* **65**, 665 (1988).

K.J. Laidler, Just what is a transition state? *J. Chem. Educ.* **65**, 540 (1988).

S.R. Logan, The meaning and significance of 'the activation energy' of a chemical reaction. *Educ. in Chem.* **23**, 148 (1986).

H. Maskill, The Arrhenius equation. *Educ. in Chem.* **27**, 111 (1990).

M.A. Smith, The nature of distribution functions for colliding systems: Calculation of averaged properties. *J. Chem. Educ.* **70**, 218 (1993).

A.H. Zewail, Femtochemistry: atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2586 (2000).

Textos e fontes de dados e informações

C.H. Bamford, C.F. Tipper, and R.G. Compton (ed.), *Comprehensive chemical kinetics*, Vols. 1–38. Elsevier, Amsterdam (1969–2001).

R.S. Berry, S.A. Rice, and J. Ross, *Physical chemistry*. Oxford University Press (2000).

R.B. Bernstein, *Chemical dynamics via molecular beam and laser techniques*. Clarendon Press, Oxford (1982).

G.D. Billing and K.V. Mikkelsen, *Molecular dynamics and chemical kinetics*. Wiley, New York (1996).

G.D. Billing and K.V. Mikkelsen, *Advanced molecular dynamics and chemical kinetics*. Wiley, New York (1997).

M.J. Blandamer, *Chemical equilibria in solution*. Ellis Horwood/Prentice Hall, Hemel Hempstead (1992).

M. Brouard, *Reaction dynamics*. Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press (1998).

M.A. El-Sayed, I. Tanaka, and Y. Molin (ed.), *Ultrafast processes in chemistry and photobiology*. Blackwell Science, Oxford (1995).

R.G. Gilbert and S.C. Smith, *Theory of unimolecular and recombination reactions*. Blackwell Scientific, Oxford (1990).

D.M. Hirst, *Potential energy surfaces*. Taylor and Francis, London (1985).

R.D. Levine and R.B. Bernstein, *Molecular reaction dynamics and chemical reactivity*. Clarendon Press, Oxford (1987).

J.C. Lindon, G.E. Tranter, and J.L. Holmes (ed.), *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. Academic Press, San Diego (2000).

S.R. Logan, *Chemical kinetics*. Longman, Harlow (1996).

M.J. Pilling and P.W. Seakins, *Reaction kinetics*. Oxford University Press (1996).

J. Simons, *Energetic principles of chemical reactions*. Jones and Bartlett, Portola Valley (1983).

I.W.M. Smith, *Kinetics and dynamics of elementary gas reactions*. Butterworth, London (1980).

J.I. Steinfeld, J.S. Francisco, and W.L. Hase, *Chemical kinetics and dynamics*. Prentice Hall, Upper Saddle River (1999).

G.R. Van Hecke and K.K. Karukstis, *A guide to lasers in chemistry*. Jones and Bartlett, Boston (1998).

EXERCÍCIOS

Questões teóricas

27.1 (a) Descreva os aspectos essenciais do mecanismo do arpão.

27.1 (b) Faça a distinção entre uma reação controlada por difusão e uma reação controlada por ativação.

27.2 (a) Descreva a formulação da equação de Eyring.

27.2 (b) Discuta a origem física do efeito salino cinético.

27.3 (a) Descreva como as seguintes técnicas são usadas no estudo da dinâmica das reações: quimiluminescência no infravermelho; fluorescência induzida por luz de laser; ionização multifóton; ionização multifóton ressonante; imagem dos produtos de reação; espectroscopia de femtossegundo.

27.3 (b) Justifique as seguintes afirmações. (a) Reações com uma superfície de energia potencial atratora ocorrem mais eficientemente se a energia está no movimento translacional relativo. (b) Reações com uma superfície de energia potencial repulsora ocorrem mais eficientemente se

o excesso de energia está presente como vibrações.

Exercícios numéricos

27.4 (a) Calcule a freqüência de colisão, z, e a densidade de freqüência de colisão, Z, na amônia, sendo $R = 190$ pm, a 25 °C e 100 kPa. Qual a elevação percentual desses parâmetros se a temperatura subir de 10 K, a volume constante?

27.4 (b) Calcule a freqüência de colisão, z, e a densidade de freqüência de colisão, Z, no monóxido de carbono, sendo $R = 180$ pm, a 25 °C e 100 kPa. Qual o aumento percentual desses parâmetros se a temperatura subir de 10 K, a volume constante?

27.5 (a) A teoria da colisão envolve o conhecimento da fração de colisões moleculares que ocorrem com a energia cinética no mínimo igual a E_a ao longo da reta da colisão. Qual é esta fração quando (a) $E_a = 10$ kJ mol^{-1},(b) $E_a = 100$ kJ mol^{-1} a (i) 300 K e (ii) 1000 K?

27.5 (b) A teoria da colisão envolve o conhecimento da fração de colisões moleculares que ocorrem com a energia cinética no mínimo igual a E_a, ao longo da reta da colisão. Qual é esta fração quando (a) $E_a = 15$ kJ mol^{-1}, (b) $E_a = 150$ kJ mol^{-1} a (i) 300 K e (ii) 800 K?

27.6 (a) Calcule o aumento percentual das frações mencionadas no Exercício 27.5a quando a temperatura se eleva de 10 K.

27.6 (b) Calcule o aumento percentual das frações mencionadas no Exercício 27.5b quando a temperatura se eleva de 10 K.

27.7 (a) Com a teoria da colisão, calcule o valor teórico da constante de velocidade da reação de segunda ordem $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\,HI(g)$, a 650 K, admitindo seja bimolecular elementar. A seção eficaz de colisão é 0,36 nm^2, a massa reduzida $3{,}32 \times 10^{-27}$ kg e a energia de ativação 171 kJ mol^{-1}.

27.7 (b) Com a teoria da colisão, calcule o valor teórico da constante de velocidade da reação de segunda ordem $D_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2\,DBr(g)$, a 450 K, admitindo seja bimolecular elementar. A seção eficaz de colisão é de 0,30 nm^2, a massa reduzida 3,930 u e a energia de ativação 200 kJ mol^{-1}.

27.8 (a) Um valor típico do coeficiente de difusão de moléculas pequenas em soluções aquosas, a 25 °C, é de 5×10^{-9} m^2 s^{-1}. Se a distância crítica de reação for de 0,4 nm, que valor se pode estimar para a constante de velocidade de uma reação de segunda ordem controlada por difusão?

27.8 (b) Seja $4{,}2 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1} o coeficiente de difusão de um reagente em solução aquosa a 25 °C. Se a distância crítica de reação for de 0,50 nm, qual o valor estimado da constante de velocidade de reação de segunda ordem controlada por difusão?

27.9 (a) Estime a constante de velocidade de reação controlada por difusão, a 298 K, para um reagente (a) na água e (b) no pentano. As viscosidades são $1{,}00 \times 10^{-3}$ kg m^{-1} s^{-1} e $2{,}2 \times 10^{-4}$ kg m^{-1} s^{-1}, respectivamente.

27.9 (b) Estime a constante de velocidade de reação controlada por difusão, a 298 K, para um reagente (a) no decilbenzeno e (b) no ácido sulfúrico concentrado. As viscosidades dos solventes são, respectivamente, 3,36 cP e 27 cP.

27.10 (a) Estime a constante de velocidade da recombinação de dois átomos em água, controlada pela difusão, a 298 K. A viscosidade é $\eta = 0{,}89$ cP. Admitindo que a concentração dos reagentes seja 1,0 mmol L^{-1} inicialmente, quanto tempo se passará até a concentração cair à metade do valor inicial? Admita que a reação seja elementar.

27.10 (b) Calcule a constante de velocidade da reação de recombinação de dois átomos, a 298 K, controlada pela difusão. O solvente é o benzeno, com a viscosidade de 0,601 cP. Admitindo que a concentração dos reagentes seja de 1,8 mmol L^{-1}, no estado inicial, quanto tempo será preciso para que esta concentração se reduza à metade? Admita que a reação seja elementar.

27.11 (a) Para a reação em fase gasosa $A + B \rightarrow P$, a seção eficaz de colisão reativa, deduzida de valores medidos do fator pré-exponencial, é de $9{,}2 \times 10^{-22}$ m^2. As seções eficazes de colisão de A e de B, estimadas a partir de propriedades de transporte, são, respectivamente, 0,95 e 0,65 nm^2. Calcule o fator P da reação.

27.11 (b) Na reação em fase gasosa $A + B \rightarrow P$, a seção eficaz de colisão estimada a partir de valores experimentais do fator pré-exponencial é de $8{,}7 \times 10^{-22}$ m^2. As seções eficazes de colisão de A e de B, estimadas a partir de propriedades de transporte, são 0,88 e 0,40 nm^2, respectivamente. Calcule o fator P da reação.

27.12 (a) Duas espécies neutras, A e B, com os diâmetros de 588 pm e 1650 pm, respectivamente, reagem segundo $A + B \rightarrow P$, num processo controlado pela difusão, num solvente com a viscosidade de $2{,}37 \times 10^{-3}$ kg m^{-1} s^{-1}, a 40 °C. Calcule a velocidade inicial $d[P]/dt$ se a concentração inicial de A for de 0,150 mol L^{-1} e a de B, 0,330 mol L^{-1}.

27.12 (b) Duas espécies neutras, A e B, com os diâmetros de 442 pm e 885 pm, respectivamente, reagem conforme A + B → P, num processo controlado pela difusão, num solvente com a viscosidade de 1,27 cP, a 20 °C. Estime a velocidade inicial d[P]/dt se a concentração inicial de A for de 0,200 mol L^{-1} e a de B for de 0,150 mol L^{-1}.

27.13 (a) A reação do íon propilxantato em tampão de ácido acético avança pelo mecanismo $A^- + H^+ \rightarrow P$. Nas vizinhanças de 30 °C, a constante de velocidade está dada pela expressão empírica $k_2 = (2{,}05 \times 10^{13})e^{-(8681\ K)/T}$ L mol^{-1} s^{-1}. Estime a energia e a entropia de ativação a 30 °C.

27.13 (b) A constante de velocidade da reação $A^- + H^+ \rightarrow P$ é dada pela expressão empírica $k_2 = (8{,}72 \times 10^{12})e^{-(6134\ K)/T}$ L mol^{-1} s^{-1}. Estime a energia e a entropia de ativação a 25 °C.

27.14 (a) Quando a reação do Exercício 27.13a se passa numa mistura de água e dioxana a 30% ponderais, a constante de velocidade é dada por $k_2 = (7{,}78 \times 10^{14})e^{-(9134\ K)/T}$ L mol^{-1} s^{-1}, nas vizinhanças de 30 °C. Estime ΔG para a reação a 30 °C.

27.14 (b) Uma constante de velocidade tem a equação $k_2 = (6{,}45 \times 10^{13})e^{-(5375\ K)/T}$ L mol^{-1} s^{-1}, nas vizinhanças de 25 °C. Estime ΔG para a reação a 25 °C.

27.15 (a) A reação de associação entre o F_2 e o IF_5, em fase gasosa, é de primeira ordem em cada reagente. A energia de ativação da reação é 58,6 kJ mol^{-1}. A 65 °C, a constante de velocidade é $7{,}84 \times 10^{-3}$ kPa^{-1} s^{1}. Calcule a entropia de ativação a 65 °C.

27.15 (b) Uma reação de recombinação, em fase gasosa, é de primeira ordem em cada reagente. A energia de ativação da reação é de 49,6 kJ mol^{-1}. A 55 °C, a constante de velocidade é 0,23 m^3 s^{-1}. Calcule a entropia de ativação a 55 °C.

27.16 (a) Calcule a entropia de ativação da colisão entre duas partículas sem estrutura, a 300 K, sendo M = 50 g mol^{-1} e σ = 0,40 nm^2.

27.16 (b) Calcule a entropia de ativação da colisão entre duas partículas sem estrutura, a 500 K, sendo M = 78 g mol^{-1} e σ = 0,62 nm^2.

27.17 (a) O fator pré-exponencial da decomposição do ozônio em fase gasosa, em pressões baixas, é de $4{,}6 \times 10^{12}$ L mol^{-1} s^{-1} e a sua energia de ativação é 10,0 kJ mol^{-1}. Estime (a) a entropia de ativação, (b) a entalpia de ativação e (c) a energia de Gibbs de ativação, a 298 K.

27.17 (b) O fator pré-exponencial da decomposição do ozônio em fase gasosa, em pressões baixas, é de $2{,}3 \times 10^{13}$ L mol^{-1} s^{-1} e a sua energia de ativação é de 30,0 kJ mol^{-1}. Estime (a) a entropia de ativação, (b) a entalpia de ativação e (c) a energia de Gibbs de ativação a 298 K.

27.18 (a) A constante de velocidade da reação H_2O_2(aq) + I^-(aq) + H^+(aq) → H_2O(l) + HIO(aq) é sensível à força iônica da solução aquosa onde se realiza. A 25 °C, tem-se k = 12,2 L^2 mol^{-2} min^{-1}, a uma força iônica de 0,0525. Com a lei limite de Debye-Hückel, estime a constante de velocidade na força iônica nula.

27.18 (b) A 25 °C, tem-se k = 1,55 L^2 mol^{-1} min^{-1}, a uma força iônica de 0,0241, para uma reação em que a etapa determinante da velocidade envolve a colisão entre dois cátions com as cargas unitárias. Estime a constante de velocidade a força iônica nula, mediante a lei limite de Debye-Hückel.

PROBLEMAS†

Problemas numéricos

27.1 Na dimerização dos radicais metila, a 25 °C, o fator pré-exponencial experimental é de $2{,}4 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}. Qual é (a) a seção eficaz de colisão reativa e (b) o fator P da reação, sendo de 154 pm o comprimento da ligação C—H?

27.2 O dióxido de nitrogênio reage em fase gasosa dando 2 NO + O_2, numa reação bimolecular. A dependência, com a temperatura, da constante de velocidade da lei da cinética de formação dos produtos na forma d[P]/dt = $k[NO_2]^2$ é a da tabela seguinte. Qual o fator estérico P e qual a seção eficaz reativa da reação (s = 0,60 nm^2)?

T/K	600	700	800	1000
k/(cm^3 mol^{-1} s^{-1})	$4{,}6 \times 10^2$	$9{,}7 \times 10^3$	$1{,}3 \times 10^5$	$3{,}1 \times 10^6$

27.3 O diâmetro do radical metila é cerca de 308 pm. Qual a constante de velocidade máxima na expressão d[C_2H_6]/dt = $k[CH_3]^2$ da cinética da recombinação dos radicais, à temperatura ambiente, numa reação de segunda ordem? Numa amostra de etano, a 298 K e 100 kPa, e com o volume de 1,0 L, cerca de 10%

† Os problemas com o símbolo ‡ foram propostos por Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady.

das moléculas estão dissociados em radicais metila. Qual o tempo mínimo necessário para se ter a recombinação de 90%?

27.4 Para resolução de controvérsia em relação ao mecanismo de reação, mediram-se as velocidades da termólise de certos *cis*-azoalcanos e de *trans*-azoalcanos. A velocidade de decomposição de um *cis*-azoalcano instável, em etanol, foi acompanhada pela medida do N_2 desprendido, e daí se calculou a constante de velocidade. Os resultados estão na tabela seguinte (P.S. Engel e D.J. Bishop, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 6754 (1975)). Estime a entalpia, a entropia, a energia e a energia de Gibbs de ativação a −20 °C.

θ/°C	−24,82	−20,73	−17,02	−13,00	−8,95
$10^4 \times k/s^{-1}$	1,22	2,31	4,39	8,50	14,3

27.5 Numa investigação experimental de reação bimolecular em solução aquosa, mediu-se a constante de velocidade a 25 °C e a diversas forças iônicas. Os resultados são os da tabela seguinte. Sabe-se que um íon com carga unitária participa da etapa determinante da velocidade. Qual a carga do outro íon?

I	0,0025	0,0037	0,0045	0,0065	0,0085
$k/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$	1,05	1,12	1,16	1,18	1,26

27.6 A constante de velocidade da reação $I^-(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow H_2O(l) + IO^-(aq)$ varia lentamente com a força iônica, embora a lei limite de Debye-Hückel aponte para a inexistência de variação. Com os dados seguintes, válidos para 25 °C, determine a dependência entre log k_r e a força iônica:

$I/(mol\ kg^{-1})$	0,0207	0,0525	0,0925	0,1575
$k_r/(L\ mol^{-1}\ min^{-1})$	0,663	0,670	0,679	0,694

Estime o valor limite de k_r na força iônica nula. O que se pode concluir, do resultado, sobre a dependência entre o log γ e a força iônica de uma molécula neutra na solução de eletrólitos?

27.7 Na tabela seguinte aparecem as seções eficazes das reações entre átomos de metais alcalinos e moléculas de halogênios (R.D. Levine e R.B. Bernstein, *Molecular reaction dynamics*, Clarendon Press, Oxford, 72 (1974)). Analise os dados sob a ótica do mecanismo do arpão.

σ^*/nm^2	Cl_2	Br_2	I_2
Na	1,24	1,16	0,97
K	1,54	1,51	1,27
Rb	1,90	1,97	1,67
Cs	1,96	2,04	1,95

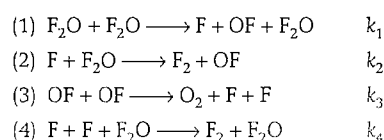
As afinidades ao elétron são da ordem de 1,3 eV (Cl_2), 1,2 eV (Br_2) e 1,7 eV (I_2). As energias de ionização são 5,1 eV (Na), 4,3 eV (K), 4,2 eV (Rb) e 3,9 eV (Cs).

27.8‡ M. Cyfert, B. Latko e M. Wawrzeczyk (*Int. J. Chem. Kinet.* **28**, 103 (1996)) examinaram a oxidação do tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) pelo periodato, em solução aquosa, uma reação que exibe comportamento autocatalítico. Para estimar o efeito salino cinético, eles mediram as constantes de velocidade em várias concentrações do Na_2SO_4, em grande excesso das concentrações dos reagentes e publicaram os seguintes dados:

$[Na_2SO_4]/(mol\ kg^{-1})$	0,2	0,15	0,1	0,05	0,25	0,0125	0,005
$k/(L^{1/2}\ mol^{-1/2}\ s^{-1})$	0,462	0,430	0,390	0,321	0,283	0,252	0,224

Que se pode concluir, desses dados, sobre a carga do complexo ativado da etapa determinante da velocidade?

27.9‡ O seguinte mecanismo foi sugerido por J. Czarnowski e H. J. Schuhmacher (*Chem. Phys. Lett.* **17**, 235 (1972)) para a decomposição térmica do F_2O segundo a reação $2\ F_2O(g) \rightarrow 2\ F_2(g) + O_2(g)$:

(1) $F_2O + F_2O \longrightarrow F + OF + F_2O$ $\quad k_1$
(2) $F + F_2O \longrightarrow F_2 + OF$ $\quad k_2$
(3) $OF + OF \longrightarrow O_2 + F + F$ $\quad k_3$
(4) $F + F + F_2O \longrightarrow F_2 + F_2O$ $\quad k_4$

(a) Com a aproximação do estado permanente, mostre que este mecanismo é compatível com a lei experimental da cinética $-d[F_2O]/dt = k[F_2O]^2 + k'[F_2O]^{3/2}$. (b) Os parâmetros de Arrhenius desta equação, no intervalo de 501 a 583 K, são $A = 7{,}8 \times 10^{13}$ L mol^{-1} s^{-1}, $E_a/R = 1{,}935 \times 10^4$ K, para k, e $A = 2{,}3 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}, $E_a/R = 1{,}691 \times 10^4$ K, para k'. A 540 K, tem-se $\Delta_f H^\ominus(F_2O) = +24{,}41$ kJ mol^{-1}, D(F—F) = 160,6 kJ mol^{-1} e D(O—O) = 498,2 kJ mol^{-1}. Estime as energias de dissociação da primeira e da segunda ligação F—O e a energia de ativação de Arrhenius da reação 2.

27.10‡ Na reação em fase gasosa $A + A \rightarrow A_2$, a constante de velocidade experimental, k_2, foi ajustada à equação de Arrhenius com o fator pré-exponencial $A = 4{,}07 \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}, a 300 K e energia de ativação de 65,43 kJ mol^{-1}. Calcule $\Delta^{\ddagger}S$, $\Delta^{\ddagger}H$, $\Delta^{\ddagger}U$ e $\Delta^{\ddagger}G$ da reação.

27.11‡ Um dos estudos de cinética química de maior significado histórico foi o de M. Bodenstein (*Z. Physik. Chem.* **29**, 295 (1899)) da reação em fase gasosa 2

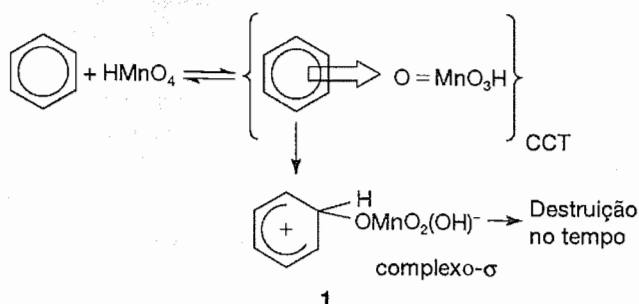
$HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ e da reação inversa, com as constantes k e k'. Estas constantes, em função da temperatura, são

T/K	647	666	683	700	716	781
k/(22,4 L mol^{-1} min^{-1})	0,230	0,588	1,37	3,10	6,70	105,9
k'/(22,4 L mol^{-1} min^{-1})	0,0140	0,0379	0,0659	0,172	0,375	3,58

Demonstre que estes dados são compatíveis com a teoria da colisão das reações bimoleculares em fase gasosa.

27.12‡ A oxidação destrutiva dos alquilarenos por solução aquosa de permanganato pode ocorrer pelo ataque ao grupo alquila ou ao anel aromático. Acredita-se que o ataque do ânion permanganato ao grupo alquila é predominante numa solução de ácido perclórico em pH ≥ 3. Em pH ≤ 0,3, predomina o ataque do ácido permangânico ao anel aromático. Neste problema, são analisados os dados pertinentes apenas à oxidação do anel. Um mecanismo proposto para a destruição do anel (**1**) prevê a formação sucessiva de um complexo com transferência de carga (CTC) e um complexo σ. Este mecanismo sugere que a energia de ativação para uma série homóloga de alquilarenos deve ser multilinear (ou seja, $f(x,y) = c_1x + c_2y + c_3$) tanto nas constantes de basicidade (K_b) quanto nas energias de ionização (I). (a) Prove que, se a hipótese multilinear for correta, a constante de velocidade k é dada por

$$\Delta pk(T) = \frac{aT_0\Delta pK_b^{\circ}(cT - 1)}{T(cT_0 - 1)} - \frac{b\Delta I}{RT \ln 10}$$

onde $\Delta pk = pk - pk_{ref}$, $\Delta pK_b = pK_b - pK_{b,ref}$ e $\Delta I = I - I_{ref}$; os valores "ref" são para um composto de referência escolhido dentro da série e K_b° é a constante de basicidade na temperatura $T_\circ$. Os parâmetros a, b e c são independentes da temperatura; podem ser tratados como parâmetros de regressão e determinados ajustando-se a equação às constantes de velocidade experimentais. Admita que $\Delta(\Delta S_b) = c\Delta(\Delta H_b)$, onde c é uma constante independente da temperatura e $\Delta(\Delta X) = \Delta X - \Delta X_{ref}$. Especifique quaisquer outras hipóteses utilizadas. (b) Para o 1,4-dimetilbenzeno a 20, 30, 40, 50, 60 e 70 °C, os valores de k/(10^{-2} L mol^{-1} s^{-1}) são 0,86, 2,5, 5,4, 13, 47 e 59, respectivamente. Determinar A e E_a. Deduza equações para $\Delta^{\ddagger}H$ e $\Delta^{\ddagger}S$ que sejam apropriadas para a cinética das soluções e calcule os seus valores. (c) A tabela a seguir contém propriedades cinéticas para uma série homóloga (E.S. Rudakov, V.L. Lobachev e E.V. Zaichuk, *Kinetics and Catalysis*, **37**, 500 (1996)). Os parâmetros de Arrhenius foram determinados com as constantes de velocidade medidas nas mesmas temperaturas que as da parte (b). Determine os valores de a, b e c usando o metilbenzeno como composto de referência. Desenvolva um método gráfico para verificar a validade da hipótese multilinear.

Areno	**log A/ (mol^{-1}s^{-1})**	**E_a/ (kJ mol^{-1})**	**pK_b a 273 k**	**I/eV**
benzeno	12,5	104	9,2	9,25
metilbenzeno	11,4	84	6,3	8,82
1,2-dimetilbenzeno	11,2	76	5,3	8,56
1,3-dimetilbenzeno	10,5	68	3,2	8,56
1,4-dimetilbenzeno	Parte b	Parte b	5,7	8,44
mesitileno	10,0	56	0,4	8,40
pseudocumeno	10,5	62	2,0	8,27
dureno	10,6	56	2,2	8,02

+ $HMnO_4$ ⇌ O=MnO_3H

CCT

OMnO$_2$(OH)$^-$ → Destruição no tempo

complexo-σ

1

Problemas teóricos

27.13 Confirme que a Eq. 27.40 é uma solução da Eq. 27.39, sendo $[J]_t$ uma solução da equação com $k = 0$ e com as mesmas condições iniciais.

27.14 Calcule [J]* numericamente, com um programa de computador para a integração da Eq. 27.40, e investigue o efeito do aumento da constante de velocidade da reação na distribuição espacial de J.

27.15 Estime as ordens de grandeza das funções de partição que aparecem nas expressões das velocidades. Dê a ordem de grandeza de q_m^T/N_A, q^R, q^V e q^E para uma molécula típica. Verifique que na colisão de duas moléculas sem estrutura a ordem de grandeza do fator pré-exponencial é a mesma que a prevista na teoria da colisão. Estime o fator P na reação A + B → P, em que A e B são moléculas triatômicas não-lineares.

27.16 Com a lei limite de Debye-Hückel, mostre que as modificações da força iônica podem afetar a velocidade da reação catalisada pelo H^+, considerando o caso da ionização de um ácido fraco. Admita o se-

guinte mecanismo: $H^+(aq) + B(aq) \rightarrow P(aq)$, em que H^+ provém da ionização do ácido fraco HA. Admita que a concentração deste ácido seja constante. Mostre que $\log[H^+]$, proveniente da ionização de HA, depende dos coeficientes de atividade dos íons e, por isso, depende da força iônica. Depois ache a relação entre log(velocidade) e $\log[H^+]$ para mostrar que a velocidade também depende da força iônica.

27.17 A equação de Eyring também se aplica a processos físicos. Como exemplo, imaginemos a velocidade de um átomo fixo à superfície de um sólido. Para que o átomo passe de um sítio para outro na superfície, podemos imaginar que possa vibrar classicamente na direção vertical e numa direção horizontal, no topo da barreira, e que a vibração na direção horizontal leva-o a um sítio vizinho. Ache a expressão da velocidade de difusão e estime esta velocidade para os átomos de W na superfície do tungstênio ($E_a = 60$ kJ mol^{-1}). Imaginemos que as freqüências no estado de transição sejam (a) iguais, (b) iguais à metade da freqüência de vibração para o átomo adsorvido. Qual o valor do coeficiente de difusão D a 500 K? (Tomar a separação entre os sítios como 316 pm e a freqüência de vibração como $\nu = 1 \times 10^{11}$ Hz.)

27.18 Imaginemos agora que a espécie migrante, absorvida, do Problema 27.17 seja uma molécula esférica e que ela possa girar classicamente, além de vibrar, no topo da barreira. No sítio de adsorção, porém, a molécula só pode vibrar. Que efeito estas circunstâncias têm sobre o coeficiente de difusão? Admita que a molécula seja a do metano, com $B = 5{,}24$ cm^{-1}.

27.19 Mostre que as intensidades de um feixe molecular antes (I_0) e depois (I) de passar através de uma câmara de comprimento l contendo átomos inertes que espalham as moléculas estão relacionadas por

$$I = I_0 e^{-\mathcal{N}\sigma l}$$

em que σ é a seção eficaz de colisão e $\mathcal{N}$ a densidade dos átomos.

27.20 Numa experiência com feixe molecular para a medida das seções eficazes de colisão, verifica-se que a intensidade de um feixe de CsCl é reduzida a 60% do seu valor inicial ao passar através de CH_2F_2 a 10 μTorr, mas que quando o alvo é o argônio (Ar), na mesma pressão, a intensidade é reduzida somente 10%. Quais as seções eficazes relativas dos dois tipos de colisão? Por que uma é muito maior do que a outra?

27.21‡ Mostre que as reações bimoleculares entre moléculas não-lineares são muito mais lentas do que as reações entre os átomos, mesmo quando as energias de ativação das duas reações forem iguais. Trabalhe com a teoria do complexo ativado e faça as hipóteses seguintes. (1) Todas as funções de partição de vibração são quase iguais à unidade. (2) Todas as funções de partição de rotação são aproximadamente iguais a $1 \times 10^{1,5}$, o que é um valor de ordem de grandeza razoável. (3) A função de partição de translação de cada espécie é 1×10^{26}.

Aplicações: às ciências do meio-ambiente e à biologia

27.22‡ R. Atkinson (*J. Phys. Chem. Ref. Data* **26**, 215 (1997)) fez ampla revisão das constantes de velocidade de processos importantes na química da atmosfera, envolvendo compostos orgânicos voláteis. A constante de velocidade que recomenda para a associação bimolecular entre o O_2 e o radical alquila R, a 298K, é $4{,}7 \times 10^9$ L mol^{-1} s^{-1} quando for o radical etila (C_2H_5) e $8{,}4 \times 10^9$ L mol^{-1} s^{-1} quando R for o cicloexila. Admitindo que não haja barreira de energia, estime o fator estérico, P, de cada reação. (*Sugestão*: faça estimativas dos diâmetros de colisão a partir das seções eficazes de colisão de moléculas semelhantes e que figuram na *Seção de Dados*.)

27.23‡ O composto α-tocoferol, uma forma de vitamina E, é um antioxidante poderoso que pode ajudar a manter a integridade das membranas biológicas. R.H. Bisby e A. W. Parker (*J. Amer. Chem. Soc.* **117**, 5664 (1995)) estudaram a reação entre a duroquinona fotoquimicamente excitada com o α-tocoferol em etanol. Uma vez excitada a duroquinona, ocorre reação bimolecular com velocidade controlada pela difusão. (a) Estime a constante de velocidade da reação controlada pela difusão no etanol. (b) A constante de velocidade publicada é de $2{,}77 \times 10^9$ L mol^{-1} s^{-1}. Estime a distância crítica da reação se a soma das constantes de difusão for 1×10^{-9} m^2 s^{-1}.

Capítulo 28

Processos em Superfícies Sólidas

Neste capítulo veremos como se desenvolvem as superfícies dos sólidos e como se podem investigar, experimentalmente, os detalhes da estrutura e da composição das superfícies sólidas. A maior parte da matéria exposta analisa o grau de recobrimento de uma superfície e como se modifica este recobrimento com a pressão e a temperatura. Depois, aproveitam-se as idéias expostas para analisar a influência das superfícies sobre a velocidade e o desdobramento de uma reação química através de processos nos sítios de catálise.

Os processos nas superfícies sólidas condicionam muitos aspectos da indústria, seja construtivamente, como na catálise, seja destrutivamente, como na corrosão. As reações químicas nas superfícies sólidas podem ser muito diferentes das que se passam no interior de uma fase, pois é possível que existam vias muito mais favoráveis, com energia de ativação muito mais baixa, e se tenham os efeitos da catálise. Mais recentemente, ampliou-se o conceito de superfície sólida, com a introdução de materiais microporosos como catalisadores (Seção 28.7).

Muitos acrônimos (sempre com base no inglês) são adotados na investigação das superfícies. Uma tabela com os acrônimos usados neste capítulo é apresentada ao final do mesmo.

O CRESCIMENTO E A ESTRUTURA DAS SUPERFÍCIES SÓLIDAS

Nesta seção veremos como as superfícies se estendem e como os cristais crescem. A ligação de partículas a uma superfície é chamada de **adsorção**. A substância que é adsorvida é o **adsorvato** e o material sobre o qual ocorre a adsorção, que estudaremos nesta seção, é o **adsorvente** ou **substrato**. O processo inverso da adsorção é a **dessorção**.

28.1 CRESCIMENTO DAS SUPERFÍCIES

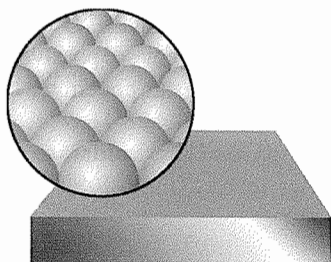



Fig. 28.1 Esquema da face plana de um sólido. Este modelo bem simples é convalidado, em grande parte, pelas imagens da microscopia de varredura por tunelamento (veja Boxe 12.1).

Fig. 28.3 Discordância helicoidal. Este defeito se forma quando uma região do cristal se eleva ao longo de uma ou mais células unitárias em relação à região vizinha. O corte na superfície estende-se até o eixo da hélice. À medida que átomos se depositam no defeito, a discordância gira em torno desse eixo e não desaparece.

Imagem simples da superfície de um cristal perfeito é a da superfície de uma bandeja de laranjas (Fig. 28.1). Uma molécula de gás que colide com a superfície pode ser concebida como uma bola de pingue-pongue que pula aleatoriamente sobre as laranjas. A molécula perde energia ao quicar sobre a superfície, mas possivelmente escapa antes da perda de energia cinética provocar a sua captura. O mesmo ocorre, em certa medida, com um cristal iônico em contato com uma solução. É pequena a vantagem energética quando um íon em solução perde parte das moléculas de solvatação e se fixa numa posição exposta sobre a superfície.

(a) O papel dos defeitos

O modelo se altera quando a superfície tem defeitos, pois então formam-se arestas de camadas incompletas de átomos ou de íons. Um típico defeito superficial é o **degrau**, que separa duas camadas planas regulares de átomos, os **terraços** (Fig. 28.2). Este degrau pode, por sua vez, exibir defeitos, pois pode ter irregularidades. Quando um átomo chega a um terraço, ele pode se deslocar sob a ação do potencial intermolecular e alcançar uma aresta ou um vértice de uma irregularidade. Em lugar de interagir com apenas um átomo da superfície regular, passa a interagir com diversos átomos, interação que pode ser suficientemente forte para fixá-lo. Da mesma forma, quando há deposição de íons de uma solução, a perda das moléculas de solvatação é compensada pela interação coulombiana intensa entre os íons que chegam à superfície e muitos outros íons que estão nos defeitos da superfície.

Fig. 28.2 Defeitos na face de um sólido. Estes defeitos têm papel importante no crescimento da superfície e na catálise.

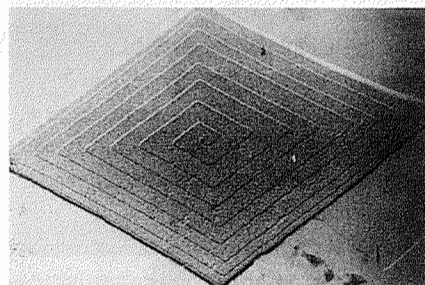



Fig. 28.4 Nesta foto de cristal de alcano, é claramente visível o crescimento helicoidal gerado pela propagação de uma discordância helicoidal. (B.R. Jennings e V.J. Morris, *Atoms in contact*, Clarendon Press Oxford (1974) cortesia do Dr. A. J. Forty.)

(b) Discordâncias

Nem todas as espécies de defeitos provocam crescimento sustentado da superfície. À medida que a deposição nas arestas e vértices avança, caminha-se para um ponto em que todo o terraço inferior do defeito fica recoberto. A esta altura, o defeito da superfície foi eliminado e o crescimento termina. Para que haja o crescimento continuado é preciso que o defeito superficial se propague ao mesmo tempo que o cristal cresce. Podemos perceber a forma dos defeitos deste tipo ao analisarmos os tipos de **discordâncias**, ou descontinuidades na regularidade da rede cristalina, que existem no corpo de um cristal. Uma razão da formação do defeito talvez seja o rápido crescimento do cristal, que não dá às partículas o tempo necessário para se acomodarem nos estados de menor energia potencial e ficam numa posição intermediária quando sobre elas se forma nova camada de partículas.

Um tipo especial de discordância é a **discordância helicoidal (ou espiral)** que é mostrada na Fig. 28.3. Imaginemos um corte no cristal, com as partículas à esquerda do corte elevadas de uma distância correspondente à dimensão de uma célula unitária. Forma-se, assim, uma superfície helicoidal contínua em torno do início do corte, que define o **eixo da hélice**. Uma trajetória fechada em torno deste eixo espirala pelo topo do cristal, e onde a discordância aflora na superfície ela toma a forma de uma rampa helicoidal.

O defeito superficial formado por uma discordância helicoidal é um degrau, que pode ter irregularidades, e sobre ele é possível o crescimento do cristal. As partículas que se depositam sobre a rampa da superfície helicoidal formam fileiras sobre esta rampa e reproduzem o degrau, formando um ângulo em relação à posição inicial. Desse modo, à medida que a deposição avança, a discordância gira em torno do eixo da hélice e não é eliminada. O crescimento pode, assim, continuar indefinidamente. É possível que se depositem várias camadas e as arestas podem ter escarpas com a altura de diversos átomos (Fig. 28.4).

É possível que as arestas helicoidais se propaguem formando superfícies planas (Fig. 28.5). Estes terraços se

Fig. 28.5 O modelo do crescimento helicoidal fica muitas vezes obliterado pela deposição posterior de material sobre os terraços. É o que explica a aparência deste cristal de iodeto de cádmio. (H.M. Rosenberg, *The solid state*, Clarendon Press, Oxford (1978).)

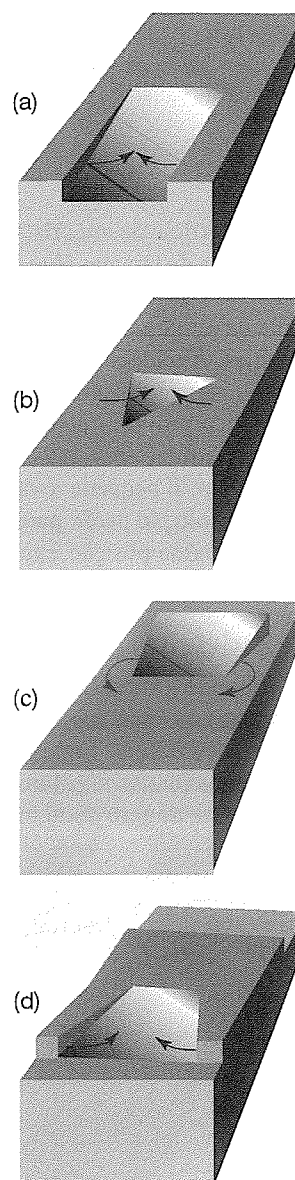



Fig. 28.6 O crescimento de dois defeitos helicoidais sobre uma mesma superfície em sentidos opostos leva à formação de um terraço plano. A figura mostra quatro estágios de um ciclo de crescimento. Depósitos posteriores podem completar o terraço.

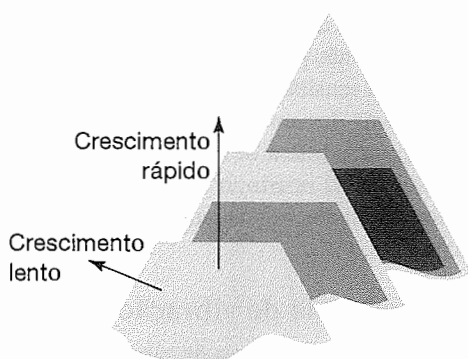



Fig. 28.7 A aparência final de um cristal é determinada pela face de crescimento mais lento. Na figura aparecem três estágios do crescimento.

formam se o crescimento ocorrer simultaneamente em discordâncias helicoidais vizinhas, uma dextrogira e a outra sinistrogira (Fig. 28.6). As superfícies sucessivas de átomos formam-se a partir de defeitos que giram em sentidos opostos e que colidem em cada volta. Os terraços formados se completam pela deposição de novas partículas nas arestas residuais, formando-se planos cristalinos completos.

A rapidez do crescimento depende do plano cristalino envolvido, e é a face do cristal com o crescimento mais lento a que domina a aparência final do sólido. Esta característica está evidente na Fig. 28.7. Vemos que, embora a face horizontal cresça para frente com muita rapidez, acaba por desaparecer e é a face de crescimento lento que impõe a forma final.

28.2 COMPOSIÇÃO DAS SUPERFÍCIES

Em condições normais, uma superfície exposta a um gás é continuamente bombardeada por moléculas, e as superfícies sólidas recém-preparadas ficam rapidamente recobertas pelas moléculas do gás. Uma estimativa da velocidade deste recobrimento pode ser feita pela teoria cinética dos gases e pela expressão (Eq. 24.15) do fluxo de colisão:

$$Z_W = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (28.1a)$$

Uma forma prática desta equação é

$$Z_W = \frac{Z_0(p/\text{Pa})}{\{(T/\text{K})(M/(\text{g mol}^{-1}))\}^{1/2}} \quad (28.1b)$$

$$\text{com} \quad Z_0 = 2{,}63 \times 10^{24}\ \text{m}^{-2}\ \text{s}^{-1}$$

em que M é a massa molar do gás. No ar ($M \approx 29$ g mol^{-1}), a 1 atm e 25 °C, o fluxo de colisão é 3×10^{27} m^{-2} s^{-1}. Como 1 m^2 da superfície metálica tem cerca de 10^{19} átomos, cada átomo é atingido cerca de 10^8 vezes em cada segundo. Mesmo sendo muito pequena a fração de moléculas adsorvidas nas colisões com a superfície, o intervalo de tempo para que uma superfície recém-preparada fique recoberta é extremamente curto.

(a) Técnicas de alto vácuo

Uma maneira evidente de manter uma superfície limpa é a redução da pressão. Com uma redução de até 10^{-4} Pa (fácil de atingir num sistema de vácuo simples) o fluxo de colisão cai a cerca de 10^{18} m^{-2} s^{-1}, correspondente a uma colisão com cada átomo superficial a cada 0,1 s. Esta taxa ainda é muito elevada em certas experiências, e com as **técnicas de alto vácuo** (sigla em inglês UHV) é possível chegar, rotineiramente, a pressões da ordem de 10^{-7} Pa (com $Z_w = 10^{15}$ m^{-2} s^{-1}). Com cuidados especiais, a pressão pode ir até cerca de 10^{-9} Pa (com $Z_w = 10^{13}$ m^{-2} s^{-1}). Com estes fluxos sobre a superfície, cada átomo é atingido uma vez em cerca de 10^5 a 10^6 s, ou seja, uma vez por dia.

Numa montagem típica de alto vácuo, toda região a ser evacuada é aquecida a 150–250 °C durante diversas horas, para remover as moléculas de gás das superfícies. Todas as torneiras e juntas são de metal a fim de não se ter contaminação por graxas. A amostra tem, usualmente, a forma de película delgada, ou de fio fino ou de ponta aguçada. Onde há interesse na análise de um certo plano cristalino, a amostra é um monocristal recém-clivado na face apropriada. A limpeza inicial da superfície é feita por aquecimento elétrico ou pelo bombardeamento com íons gasosos acelerados. Neste último caso, é preciso cuidado, pois é possível deterioração da estrutura superficial que fica recoberta por caótico amontoado de fragmentos. Para que a superfície retorne ao estado ordenado é necessário, então, proceder à operação de recozimento a alta temperatura.

(b) Técnicas de ionização

A composição da superfície pode ser determinada por muitas técnicas de ionização. As mesmas técnicas podem ser usadas para se perceberem contaminações depois da limpeza, ou camadas de material adsorvido no decorrer dos experimentos. Uma característica comum destas técnicas é analisar os elétrons ejetados pela superfície, pois a **profundidade de escapamento** dos elétrons, isto é, a profundidade máxima de onde provêm os elétrons emitidos, é da ordem de apenas 0,1 a 1,0 nm.

Uma das técnicas é a da espectroscopia de fotoelétrons (Seção 17.8), que normalmente é denominada, em estudos de superfícies, **espectroscopia de fotoemissão**. A ra-

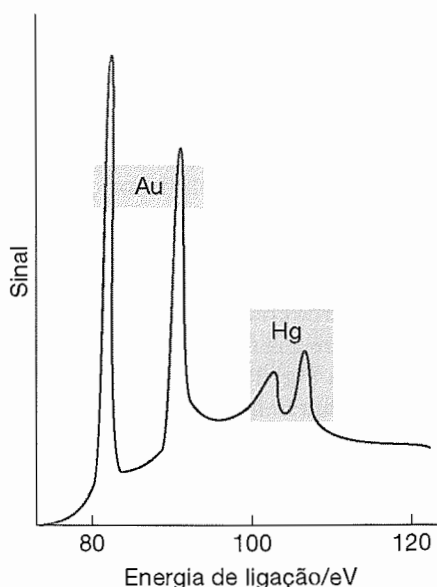



Fig. 28.8 Espectro de emissão de fotoelétrons excitados por raios X numa amostra de ouro contaminada por uma camada superficial de mercúrio. (M.W. Roberts e C.S. McKee, *Chemistry of the metal-gas interface*, Oxford (1978).)

diação excitadora pode ser raios X ou radiação ultravioleta dura, com energias na faixa de 5 a 40 eV. Estas técnicas são conhecidas pelas siglas (em inglês) XPS ou UPS, respectivamente. Com os raios X é possível determinar as energias de ligação das camadas eletrônicas internas e identificar os materiais presentes na superfície da amostra (Fig. 28.8). Com a radiação ultravioleta examinam-se os elétrons emitidos das camadas de valência e é possível determinar as características das ligações e dos detalhes das estruturas eletrônicas destas camadas nas substâncias presentes na superfície. Tem grande utilidade para revelar os orbitais do adsorvato que estão envolvidos nas ligações com o adsorvente. Por exemplo, a principal diferença entre a fotoemissão do benzeno livre e a do benzeno adsorvido sobre paládio está nas energias dos elétrons π. Interpreta-se esta diferença admitindo-se que as moléculas de C_6H_6 estejam paralelas à superfície do substrato e ligadas através dos respectivos orbitais p. A piridina (C_6H_5N), ao contrário, une-se de maneira mais ou menos perpendicular à superfície, e a união se faz por uma ligação s formada pelo par de elétrons isolado do nitrogênio.

Na **espectrometria de massa de íon secundário** (sigla em inglês SIMS), uma superfície é ionizada pelo bombardeio de um certo tipo de íon, e os íons secundários que saem da superfície são analisados em um espectrômetro de massa. Entre as vantagens da espectrometria de massa de íon secundário podemos destacar: a capacidade de detectar H e He adsorvidos (que não podem ser facilmente analisados pelo XPS), e a elevada sensibilidade do detector do espectrômetro de massa. Uma desvantagem deste método é que pode ocorrer erosão da amostra devido ao bombardeio iônico. Entretanto, é possível restringir a erosão superficial a uma ou duas monocamadas controlando-se os parâmetros do bombardeamento.

(c) Espectroscopia de vibração

Muitos tipos de espectroscopia de vibração foram desenvolvidos para se investigarem os adsorvatos e verificar se houve ou não dissociação na adsorção. A determinação da radiação transmitida não pode ser feita de forma prática para o caso de superfícies, pois estas são, em geral, muito opacas para as radiações infravermelha e visível. Uma técnica utilizada para evitar este problema é a **espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho** (sigla em inglês RAIRS). Nesta técnica, a transformada de Fourier do espectro de absorção no infravermelho do adsorvato é obtida pela comparação entre as intensidades do feixe infravermelho incidente e o refletido pela superfície. A espectroscopia Raman é mais adequada para o estudo de superfícies, pois ela envolve a determinação do espalhamento de radiação. Entretanto, as bandas espectrais obtidas são, em geral, muito fracas. As técnicas de **espalhamento Raman superficial reforçado** (sigla em inglês SERS) permitem a adoção da espectroscopia Raman para o estudo de superfícies. O reforço da radiação Raman do adsorvato pode aumentar a intensidade da radiação de um fator de 10^6. Este reforço é fruto, em parte, da grande densidade eletrônica nos pontos de irregularidade da superfície e nos pontos onde há ligação com a superfície. O efeito do espalhamento Raman superficial também pode ser observado na adsorção de moléculas a partículas coloidais de ouro ou prata. Neste caso, a superfície do colóide induz o reforço da radiação Raman. A pequena intensidade da radiação Raman é um problema nas superfícies cristalinas planas e só com certos metais é possível operar com êxito a técnica do espalhamento Raman superficial reforçado.

(d) Espectroscopia por perda de energia

Uma versão híbrida da espectroscopia por fotoemissão e espectroscopia de vibração é a **espectroscopia por perda de energia de elétrons** (sigla em inglês EELS ou HREELS, a última simbolizando alta resolução). Nela, investiga-se a perda de energia de um feixe de elétrons que é refletido pela superfície. Como no caso da espectroscopia Raman, o espectro da perda de energia pode ser interpretado em termos do espectro de vibração do adsorvato. A técnica é sensível a elementos leves (insensíveis

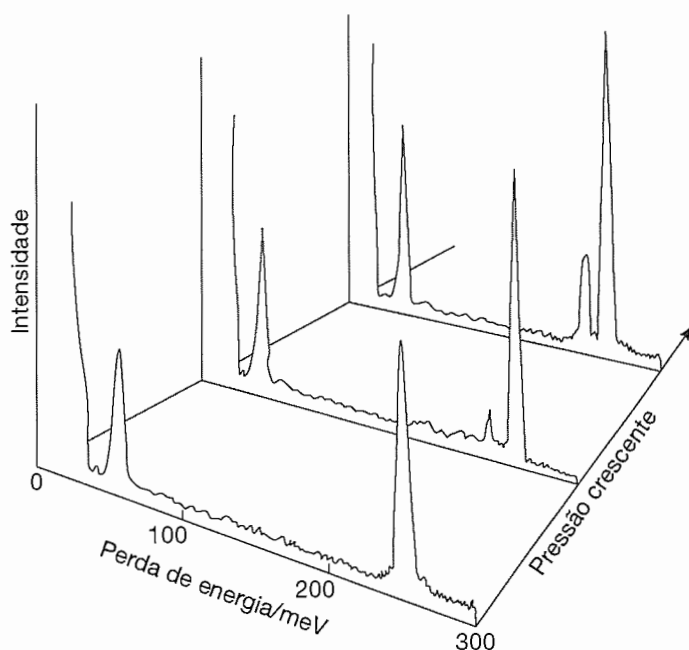
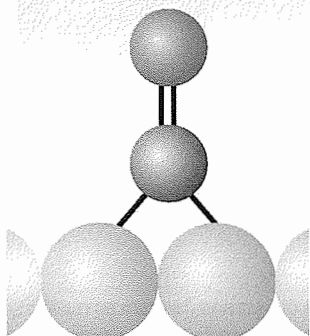



Fig. 28.9 Espectro de perda de energia de elétrons do CO adsorvido na face (111) da Pt. Os resultados são de experiências em três diferentes pressões. Observa-se o aparecimento de um máximo extra, nas vizinhanças de 200 meV (1600 cm^{-1}) (espectros fornecidos pelo Prof. H. Ibach).

às técnicas de raios X) e apresenta alta resolução e grande sensibilidade. É possível detectar pequeníssimas quantidades do adsorvato na superfície. Um artigo publicado afirma que cerca de apenas 48 átomos de fósforo foram determinados numa amostra. A Fig. 28.9 mostra o espectro de perda de energia provocado pelo CO adsorvido na face (111) de um cristal de platina em função do recobrimento da superfície. O pico principal deriva do CO ligado perpendicularmente à superfície por um único átomo de Pt. À medida que o recobrimento aumenta, o pequeno pico vizinho a este máximo também aumenta. Atribui-se este máximo secundário a uma ligação do CO a dois átomos de Pt, ao modo de uma ponte, como em (**1**).

1 Ligação numa ponte

(e) Espectroscopia de elétrons Auger

Importante técnica, muito usada na indústria microeletrônica, é a **espectroscopia de elétrons Auger** (sigla em inglês AES). O **efeito Auger** é a emissão de um segundo elétron depois da emissão de um primeiro elétron pelo efeito de radiação de alta energia incidente sobre um átomo. O primeiro elétron a sair deixa uma vacância num orbital de baixa energia do átomo e um elétron de um orbital de maior energia o ocupa. Neste processo, a energia liberada pode ser emitida sob a forma de radiação, o raio X de fluorescência (Fig. 28.10a), ou levar à ejeção de um elétron (Fig. 28.10b). Este é o elétron secundário do efeito Auger. As energias dos elétrons secundários são características do átomo, e por isso o efeito Auger leva à identificação dos átomos da amostra (Fig. 28.11). Na prática, o espectro Auger é obtido pela irradiação da amostra com um feixe de elétrons cuja energia está na faixa de 1 a 5 keV, e não com um feixe de radiação eletromagnética. Na **microscopia Auger de varredura** (sigla em inglês SAM), um feixe de elétrons, muito delgado, varre e mapeia a composição de uma superfície. A resolução pode atingir cerca de 50 nm.

(f) Espectroscopia de estrutura fina por absorção superficial de raios X

Uma técnica chamada **espectroscopia de estrutura fina por absorção superficial de raios X** (sigla em inglês

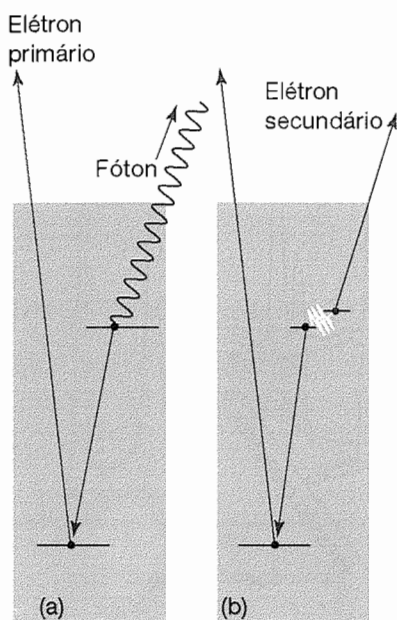



Fig. 28.10 Quando um elétron é ejetado de um sólido, (a) é possível que um elétron de maior energia ocupe o orbital vazio e ocorra a emissão de um fóton de raio X, que é o raio X de fluorescência. Porém, também é possível (b) que o elétron que ocupa a vacância ceda sua energia para outro elétron, que é então emitido na forma do efeito Auger.

Fig. 28.11 Espectro Auger da amostra mencionada na Fig. 28.8, antes e depois da deposição do mercúrio. (M.W. Roberts e C.S. McKee, *Chemistry of the metal-gas interface*, Oxford (1978).)

SEXAFS) opera com a radiação muito intensa de um síncroton (Seção 16.1). Esta técnica aproveita-se das oscilações da absorvância de raios X que se observam no lado de alta freqüência de uma banda de absorção de raios X. As oscilações provêm da interferência quântica entre a função de onda do fotoelétron ejetado da superfície e as partes das funções de onda dos elétrons espalhados pelos átomos vizinhos localizados na superfície. Se a interferência for destrutiva, o fotoelétron tem menor probabilidade de aparecer; a absorção de raios X é, por isso, mais baixa. Se a interferência for construtiva, a amplitude do fotoelétron é mais elevada e o fotoelétron tem maior probabilidade de aparecer; a absorção de raios X é, então, mais elevada. As oscilações trazem em si, portanto, informações sobre número de átomos vizinhos ao sítio da emissão e sobre os respectivos afastamentos. As investigações deste tipo mostraram que a superfície dos sólidos é muito mais plástica do que se pensava e que sofre **reconstrução,** ou seja, modificações estruturais em resposta aos adsorvatos presentes. A Fig. 28.12 ilustra um exemplo. A superfície do paládio é modificada de diferentes formas e em diferentes

(a)

(b)

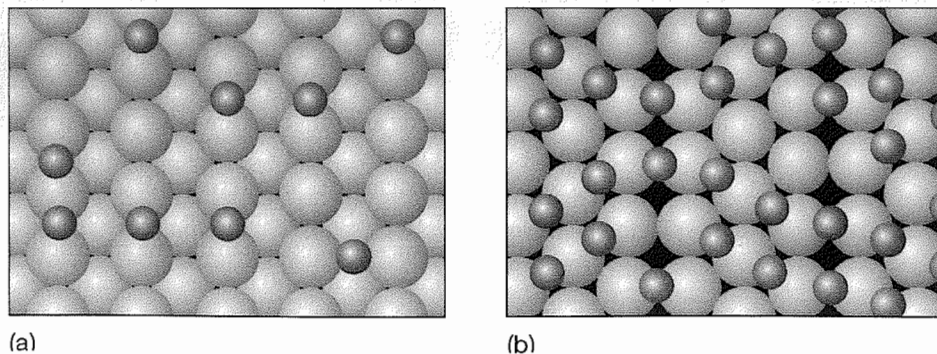



Fig. 28.12 Reestruturação da superfície que pode acompanhar a adsorção química. Os diagramas ilustram as modificações que ocorrem quando o CO é adsorvido na face (111) do paládio. (a) Até ocupação de 0,3 vez a monocamada, a estrutura superficial não se altera. (b) Uma estrutura metastável aparece quando, em temperatura baixa, a superfície está saturada.

graus conforme a temperatura e a fração de recobrimento da superfície pelo CO.

A espectroscopia de estrutura fina por absorção superficial de raios X é uma técnica que também pode ser aplicada para o estudo de soluções e suspensões como, por exemplo, suspensões de proteínas que se ligam a íons de metais *d*. Raios X de comprimento de onda adequado podem ser utilizados para emitir um fotoelétron do íon metálico. O espectro obtido contém informações das distâncias entre o íon metálico e os átomos vizinhos, pertencentes aos ligantes ou, no caso de a proteína ser uma enzima, pertencentes ao substrato ou inibidor a ela ligados.

(g) Difração de elétrons de baixa energia

Uma das técnicas mais informativas para a determinação da configuração dos átomos nas proximidades da superfície é a **difração de elétrons de baixa energia** (sigla em inglês LEED). A técnica é, na sua essência, uma difração de elétrons (Seção 11.2), mas a amostra é, agora, a superfície de um sólido. A operação com elétrons de baixa energia (na faixa de 10 a 200 eV, correspondente a comprimentos de onda de 100 a 400 pm) garante que a difração seja provocada, exclusivamente, por átomos superficiais ou muito próximos da superfície. A montagem experimental está esquematizada na Fig. 28.13 e a fotografia da imagem obtida sobre uma tela fluorescente, num caso típico, está na Fig. 28.14.

Fig. 28.13 Esquema da montagem de um aparelho para observação de difração de elétrons de baixa energia (LEED). Os elétrons difratados pelas camadas superficiais são observados pela fosforescência que excitam na tela sensível.

A figura de difração que se obtém na LEED permite que se tenha idéia sobre a estrutura bidimensional da superfície. Com a investigação da intensidade da difração em função da energia do feixe de elétrons, é possível obter informações sobre a localização vertical dos átomos e medir a espessura da camada superficial. A interpretação dos dados é muito mais complicada do que a interpretação dos dados de raios X. As figuras são muito nítidas quando a superfície é bem ordenada sobre distâncias grandes em comparação com os comprimentos de onda dos elétrons do feixe. Na prática, as superfícies ordenadas até profundidades da ordem de 20 nm, aproximadamente, proporcionam figuras nítidas. Figuras difusas ou mal definidas mostram que a superfície é mal ordenada ou tem impurezas. Quando a figura da LEED não é compatível com a extrapolação proveniente da estrutura no interior da amostra, houve ou reconstrução da superfície ou ordenação especial de uma camada adsorvida.

As experiências de LEED mostram que a superfície de um cristal raramente se assemelha à superfície de um corte regular através do corpo cristalino. Como regra geral, as superfícies metálicas são frutos de deformações da rede. A distância entre a camada superior dos átomos e a que lhe

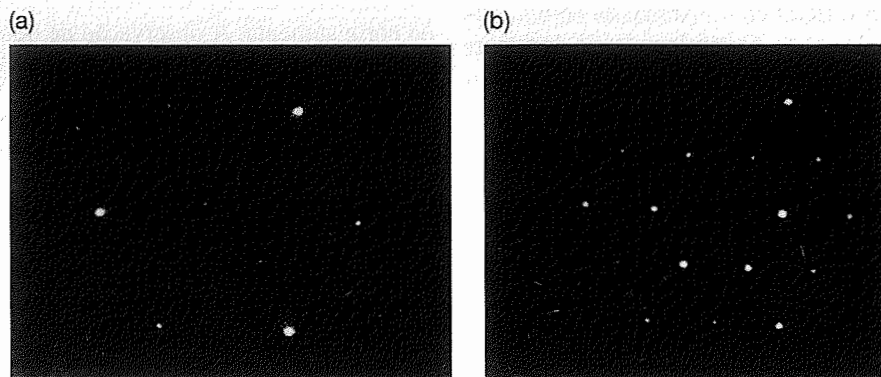



Fig. 28.14 Fotografias de LEED de (a) uma superfície de platina limpa e (b) da mesma superfície exposta ao propino, $CH_3C{\equiv}CH$. (Fotos fornecidas Prof. G.A. Somorjai.)

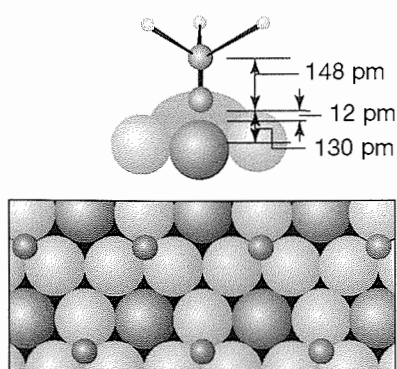



Fig. 28.15 Estrutura da superfície nas vizinhanças do ponto de ligação do CH_3C— à superfície (111) do ródio, a 300 K, e as variações das posições dos átomos metálicos que acompanham a adsorção química.

fica imediatamente abaixo é cerca de 5% menor do que a distância regular. Os semicondutores têm também, em geral, superfícies reconstruídas a uma profundidade de diversas camadas. Nos sólidos iônicos também se observam reconstruções diversas. Por exemplo, no fluoreto de lítio, os íons de Li^+ e de F^- vizinhos à superfície estão, aparentemente, em planos ligeiramente diferentes. A Fig. 28.15 mostra um detalhe real que pôde ser observado por técnica refinada de LEED, no qual se vêem as deformações provocadas pela adsorção do CH_3C— num plano (111) do ródio.

Há uma notação simples para descrever a configuração dos átomos na superfície. Uma disposição que corresponda à célula unitária do corpo cristalino é uma **estrutura de substrato** e é simbolizada por (1 × 1). Assim, a estrutura de substrato da face (111) de um metal M seria designada por M(111)-(1 × 1). Uma espécie química A adsorvida com a mesma estrutura seria (1 × 1)-A. Uma monocamada de átomos de oxigênio sobre a face (111) do silício seria Si(111)-(1 × 1)-O.

Uma estrutura superficial com a aresta da célula unitária igual ao dobro da aresta da célula unitária da superfície do substrato é simbolizada por (2 × 2). Em geral, o tamanho relativo simboliza-se por $(n \times m)$, como mostra a Fig. 28.16 para dois casos comuns. Em muitos casos, os átomos da superfície formam uma rede que tem um deslocamento angular em relação ao substrato. Uma superfície com estrutura deste tipo, com um deslocamento angular de 45°, por exemplo, seria simbolizada por $R45°$, como em $(2^{1/2} \times 2^{1/2})R45°$.

As figuras da difração de elétrons de baixa energia permitem identificar os terraços, degraus e irregularidades na superfície e, assim, estimar a respectiva densidade superficial de defeitos (isto é, o número de defeitos por unidade de área superficial). Veremos, adiante, a importância des-

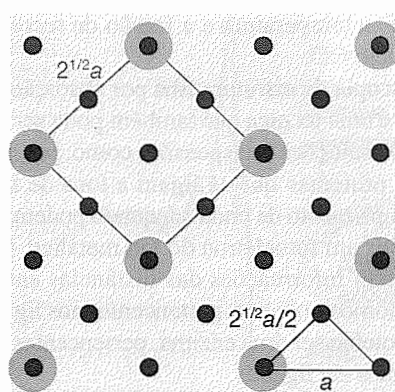
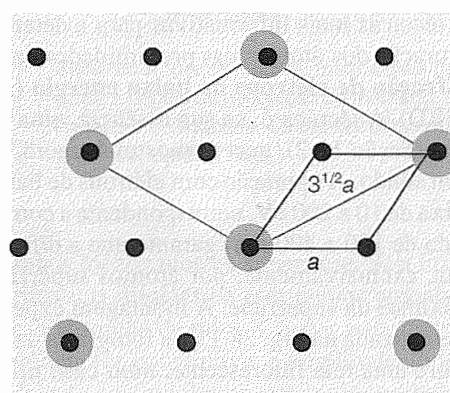



Fig. 28.16 Notação de duas camadas superficiais adsorvidas (a) $(2^{1/2} \times 2^{1/2})R45°$, (b) $(3^{1/2} \times 3^{1/2})R30°$.

tas medidas. A Fig. 28.17 mostra três exemplos do efeito de degraus e irregularidades sobre os padrões das figuras. As amostras foram preparadas pela clivagem do cristal sob diferentes ângulos em relação a um plano da rede. Quando o corte é paralelo a um plano, somente se formam terraços, e a densidade de degraus aumenta à medida que o ângulo do corte aumenta. A observação de outros detalhes da figura de difração mostra que os degraus estão regularmente espaçados.

(h) Microscopia de varredura por elétrons e microscopia de varredura por sonda

Terraços, degraus, irregularidades e discordâncias em uma superfície podem der observados pela **microscopia de varredura por elétrons** (sigla em inglês SEM). Nesta técnica, um feixe bem focalizado de elétrons, com um comprimento de onda de de Broglie bem definido, é utilizado no lugar da lâmpada dos microscópios óticos tradicionais. Utilizam-se campos magnéticos para focalizar o feixe de elétrons, no lugar de lentes de vidro ou de quartzo. Os elétrons espalha-

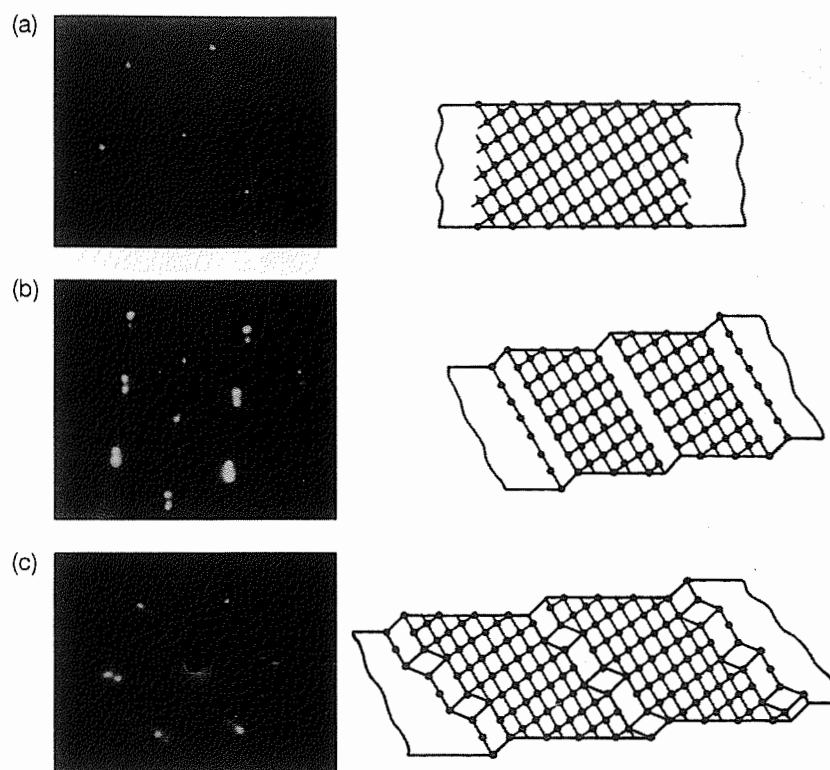



Fig. 28.17 Figuras de difração de elétrons de baixa energia (LEED) podem ser usadas para se determinar a densidade de defeitos de uma superfície. As fotos são de uma superfície de platina com (a) baixa densidade de defeitos, (b) degraus regulares separados por seis átomos e (c) degraus regularmente espaçados com irregularidades. (Fotos fornecidas pelo Prof. G.A. Samorjai.)

dos na pequena área irradiada são detectados e um sinal elétrico é enviado para a tela de vídeo do microscópio. A imagem da superfície é obtida varrendo-a com o feixe de elétrons e o detector. Como na microscopia ótica tradicional, o comprimento de onda do feixe incidente e a capacidade de se focalizar esse feixe — no presente caso, um feixe de elétrons — determinam a resolução do microscópio. Isto é, a menor distância entre dois objetos para que eles apareçam como duas imagens distintas na tela do microscópio.[1] O comprimento típico de um feixe eletrônico em instrumentos de SEM típicos é menor do que 10 pm. Entretanto, não é possível focalizar-se adequadamente os elétrons com as lentes magnéticas. Assim sendo, como resultado final, a resolução típica de um microscópio de varredura por elétrons é de cerca de 50 nm. Esta resolução não é suficiente para se detectar os átomos individualmente.

Como foi visto no Boxe 12.1, as técnicas de **microscopia de varredura por sonda** (sigla em inglês SPM) como, por exemplo, a **microscopia de varredura por tunelamento** (sigla em inglês STM) e a **microscopia de força atômica** (sigla em inglês AFM), podem ser usadas para se estudar os detalhes estruturais da superfície e do adsorvato. É possível, por meio da microscopia de varredura por tunelamento, visualizar-se reações químicas que ocorram em uma superfície. Por exemplo, na Fig. 28.18 pode-se observar a dissociação do SiH_3, adsorvido na superfície Si(001), em SiH_2 e átomos de H, ambos adsorvidos na mesma superfície. A ponta de um microscópio de varredura por tunelamento pode ser utilizada para manipular átomos adsorvidos sobre uma superfície. Pode-se, assim, fabricar estruturas complexas diminutas, como componentes eletrônicos nanométricos (Boxe 28.1).

(i) Técnicas de feixes moleculares

Muitas investigações importantes foram conduzidas pela simples exposição da superfície sólida a um gás. Os trabalhos modernos lançam mão, cada vez mais, do **espalhamento de feixes moleculares** (sigla em inglês MBS). Uma vantagem desta técnica é a de se investigar a atividade de planos cristalinos determinados pela incidência do feixe sobre uma

[1]Veja Boxes 16.2 e 17.2 para uma discussão mais detalhada das técnicas de microscopia ótica.

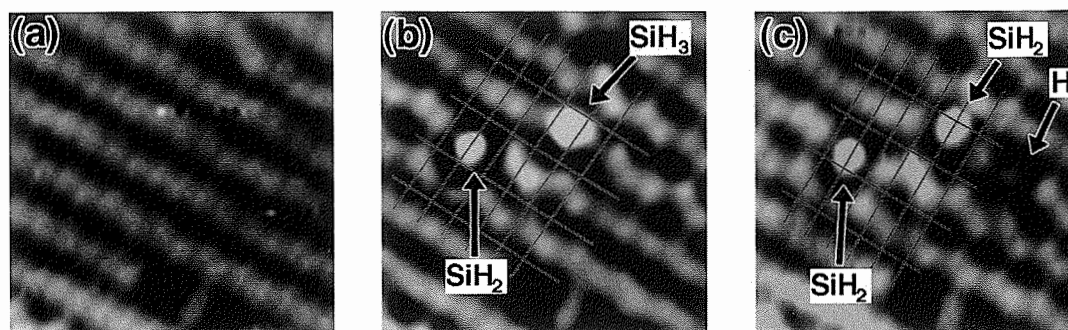



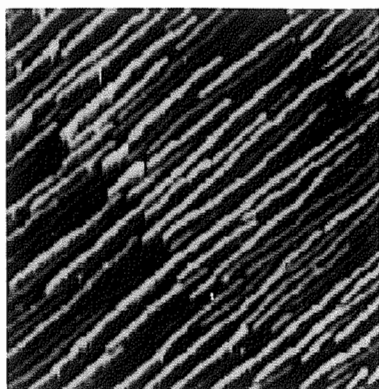
Fig. 28.18 Visualização por meio da microscopia de varredura por tunelamento (STM) da reação $SiH_3 \rightarrow SiH_2 + H$ sobre uma superfície de Si(001), de área 4,7 nm × 4,7 nm. (a) Superfície de Si(001) antes de ser exposta ao Si_2H_6(g). (b) O Si_2H_6 adsorvido dissocia-se em SiH_2(superfície), à esquerda da imagem, e SiH_3(superfície), à direita da imagem. (c) Após 8 mim, o SiH_3(superfície) dissocia-se em SiH_2(superfície) e H(superfície). (Imagens reproduzidas com a permissão de Y. Wang, M.J. Bronikowski e R.J. Hamers, *Surface Science* **64**, 311 (1994).)

BOXE 28.1 Nanofabricação

A *nanofabricação* é a síntese de *nanodispositivos*, isto é, um conjunto de átomos e moléculas de dimensões nanométricas que podem ser utilizados para um fim tecnológico. O estudo da nanofabricação é ainda muito recente, e os nanodispositivos ainda não estão sendo utilizados comercialmente. Entretanto, o impacto econômico da nanotecnologia pode ser muito significativo, em um futuro próximo. Por exemplo, a necessidade de se construir dispositivos eletrônicos muito pequenos tem levado ao desenvolvimento de microprocessadores cada vez mais potentes e diminutos. Entretanto, existe uma densidade máxima de circuitos eletrônicos que pode ser incorporada em um microprocessador à base de silício, dentro da tecnologia empregada atualmente. Assim sendo, como a capacidade de processamento aumenta com o número de circuitos em um microprocessador, teríamos que aumentar o tamanho, tanto dos microprocessadores quanto dos aparelhos eletrônicos que os utilizam, para satisfazer as necessidades crescentes de capacidade de processamento. Uma maneira de resolver este problema seria a fabricação de dispositivos utilizando-se componentes de tamanho nanométrico. Uma outra vantagem de se utilizar nanocomponentes eletrônicos está associada à possibilidade de se utilizar efeitos quânticos. Por exemplo, o tunelamento dos elétrons entre duas regiões condutoras separadas por uma região isolante delgada pode aumentar a velocidade da condução eletrônica, e conseqüentemente, a velocidade de processamento de um nanoprocessador.

O estudo de nanodispositivos também pode contribuir para o entendimento de reações químicas. Reatores de dimensões nanométricas podem servir como laboratórios para o estudo de reações químicas em ambientes confinados. Algumas destas reações podem servir de base para a construção de sensores químicos nanométricos de possível aplicação à medicina. Por exemplo, nanodispositivos com propriedades bioquímicas específicas podem substituir vírus e bactérias como as espécies ativas em vacinas.

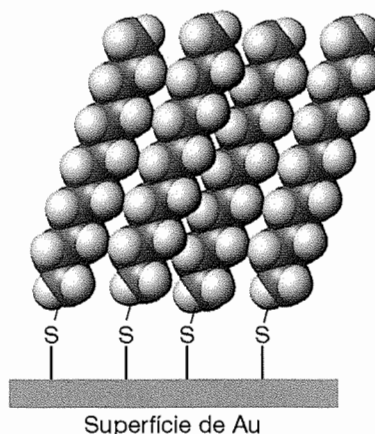
Diversas técnicas já forma desenvolvidas para a fabricação de estruturas de dimensões nanométricas. A síntese de *nanofios*, isto é, o conjunto de átomos de tamanho nanométrico que pode conduzir eletricidade, foi um grande passo na fabricação de nanodispositivos. No Boxe 22.1 mostramos que nanotubos condutores de carbono podem ser formados pela condensação de um plasma de carbono. Nanotubos de silício também podem ser produzidos por uma técnica similar. Um feixe de laser pulsado incide sobre uma amostra sólida composta de silício e ferro. Átomos de Si e Fe são ejetados, pela ação do laser, da superfície da amostra, formando um vapor. Esta fase vapor pode se condensar, a temperaturas suficientemente baixas, em um líquido formado por nanoagrupamentos de $FeSi_n$. O diagrama de fases para esta mistura complexa indica que o silício sólido e o líquido $FeSi_n$ estão em equilíbrio em temperaturas maiores que 1473 K. Assim, é possível precipitar-se silício sólido da mistura líquida. É necessário o controle das condições experimentais com o objetivo de se manter os nanoaglomerados de $FeSi_n$ em um estado líquido supersaturado com silício. O silício precipitado consiste em nanotubos de diâmetro aproximado de 10 nm e de comprimento maior que 1 μm.

Os nanotubos também podem ser fabricados por meio da *epitaxia por feixe molecular* (sigla em inglês MBE). Nesta técnica, átomos ou moléculas em fase gasosa são pulverizados sobre a superfície de um cristal, em uma câmara de

Nanotubos de germânio fabricados sobre uma superfície de silício utilizando-se a epitaxia por feixe molecular. (Reproduzido com permissão de T. Ogino *et al. Acc. Chem. Res.* **32**, 447 (1999).)

Monocamada auto-estruturada de alquiltióis formada sobre uma superfície de ouro pela adsorção química de agrupamentos tióis, e agregação de cadeias alquílicas.

alto vácuo (UHV). Como resultado, pode se obter estruturas altamente ordenadas das espécies adsorvidas. Por meio de um controle cuidadoso da temperatura da câmara e do processo de pulverização, é possível o depósito de uma película delgada na superfície, ou de se obter estruturas nanométricas de formas específicas. Por exemplo, a primeira ilustração mostra uma imagem obtida por microscopia de força atômica (AFM) de nanotubos de germânio sobre uma superfície de silício. Os nanotubos têm, aproximadamente, 2 nm de altura, 10-32 nm de largura e 10-600 nm de comprimento. Também é possível depositar-se na superfície os chamados *pontos quânticos*, isto é, caixas de átomos de dimensões nanométricas. Pontos quânticos semicondutores podem se constituir em peças importantes na construção de lasers de dimensões nanométricas.

A manipulação direta de átomos sobre as superfícies também pode ser utilizada para a construção de nanofios. A atração coulombiana entre um átomo adsorvido e a ponta de prova de um microscópio de varredura por tunelamento (STM) pode ser utilizada para se movimentar átomos adsorvidos através da superfície, arrumando-os em estruturas, como por exemplo em forma de fios.

A formação de auto-estruturas moleculares também pode servir como base para a nanofabricação sobre superfícies. Pode-se destacar, devido ao seu grande interesse na atualidade, as chamadas *monocamadas auto-estruturadas* (sigla em inglês SAMs), isto é, agregados moleculares ordenados formando uma monocamada sobre uma superfície. Vamos estudar a formação de uma monocamada auto-estruturada considerando o que acontece quando expomos uma superfície de Au(0) a moléculas de alquiltióis, RHS, onde R representa uma cadeia alquílica. Os tióis sofrem adsorção química formando adutos de RS-Au(I):

$$\mathrm{RSH} + \mathrm{Au(0)}_n \longrightarrow \mathrm{RS^{-}Au(I)} \cdot \mathrm{Au(0)}_{n-1} + \tfrac{1}{2}\mathrm{H_2}$$

Se R apresenta uma cadeia suficientemente longa, as interações de van der Waals entre as unidades RS adsorvidas levam à formação de uma monocamada superficial altamente organizada. Isto pode ser visto na segunda ilustração.

A energia de Gibbs de formação da monocamada auto-estruturada aumenta com o tamanho da cadeia alquílica. Cada grupamento metila contribui com 400-4000 J $\mathrm{mol^{-1}}$ para a energia de Gibbs de formação total da monocamada.

A microscopia de força atômica (AFM) pode ser utilizada para manipular as SAMs para se obter formas específicas. A ponta de prova do microscópio é posta em contato com a superfície, após passar através das cadeias alquílicas, e é utilizada para mover a monocamada. Em uma aplicação desta técnica, enzimas foram ligadas a SAMs previamente arrumadas. Mostrou-se que é possível construir-se reatores nanométricos que utilizem as propriedades catalíticas das enzimas.

Questões para discussão

1. O movimento de átomos e íons em uma superfície está associado à capacidade dessas partículas saírem de uma dada posição e localizarem-se em uma segunda posição e, portanto, com a variação de energia associada a este processo. Como um exemplo, vamos considerar uma rede cristalina bidimensional de íons monovalentes, positivos e negativos, com separação de 200 pm. Consideremos, ainda, um cátion sobre o terraço superior dessa rede. Calcule, por meio de soma direta, a sua interação coulombiana quando ele se localiza em um sítio vazio da rede cristalina, acima de um ânion. Consideremos, agora, a existência de um degrau nessa mesma rede, e que o cátion se move para a aresta formada pelo degrau e o terraço. Calcule a energia cou-

lombiana para esta nova posição do cátion. Determine qual seria a posição mais provável para a localização do cátion.

2. Monocamadas auto-estruturadas (SAMs) têm sido mais empregadas que as películas de Langmuir-Blodgett (LB) nos processos de nanofabricação. Explique as diferenças entre as SAMs e as películas LB. Por que as SAMs são mais úteis nos processos de nanofabricação?

Bibliografia recomendada

T. Ogino, H. Hibino, Y. Homma, Y. Kobayashi, K. Prabhakaran, K. Sumitomo, and H. Omi, Fabrication and integration of nanostructures on Si surfaces. *Acc. Chem. Res.* **32**, 443 (1999).

Y. Xia, J.A. Rodgers, K.E. Paul, and G.M. Whitesides, Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures. *Chem. Rev.* **99**, 1823 (1999).

superfície orientada, que tem densidade de defeitos conhecida (determinada por LEED). Além disso, se houver reação do adsorvato na superfície, os produtos (e a respectiva orientação angular) podem ser analisados num espectrômetro de massa depois de serem arrancados da superfície. Outra possibilidade da técnica é a da medição do tempo de vôo da partícula, que permite estimar o tempo de residência na superfície. Desta forma, é possível ter uma imagem bastante detalhada dos eventos que ocorrem durante as reações nas superfícies.

A MEDIDA DA ADSORÇÃO

A medida do recobrimento de uma superfície na adsorção é expressa, comumente, pelo **grau de recobrimento**, θ:

$$\theta = \frac{\text{número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{número de sítios de adsorção disponíveis}} \qquad [28.2]$$

O grau de recobrimento é também expresso pelo quociente entre o volume de gás adsorvido na amostra e o volume do gás que corresponde ao recobrimento completo da amostra por uma camada monomolecular do gás: $\theta = V/V_\infty$. A **velocidade de adsorção**, $d\theta/dt$, é a velocidade de variação da cobertura superficial, e pode ser determinada pela observação das mudanças do grau de recobrimento com o tempo.

Entre as técnicas principais de medição de $d\theta/dt$ figuram as de escoamento, nas quais a própria amostra atua como uma bomba, pois a adsorção remove as partículas do gás. Uma das técnicas comuns é a da medida das vazões de afluência e de efluência do gás no sistema. A diferença entre as duas é a retenção do gás pela amostra. A integração da taxa de retenção leva ao grau de recobrimento em qualquer instante. Na **dessorção instantânea**, a amostra é subitamente aquecida (por um pulso elétrico) e se acompanha a elevação de pressão, que é interpretada em termos da quantidade de adsorvato retido pela amostra. É possível que ocorram complicações pela dessorção de um composto (por exemplo, de WO_3 se o oxigênio estiver adsorvido em tungstênio). A **gravimetria**, na qual a amostra é pesada numa microbalança durante a experiência, também é uma técnica usada, assim como a que se apóia em traçadores radioativos. Neste último caso, mede-se a radioatividade da amostra que foi exposta ao gás com um traçador radioativo apropriado.

28.3 ADSORÇÃO FÍSICA E ADSORÇÃO QUÍMICA

As moléculas e átomos podem se ligar de duas maneiras a uma superfície sólida. Na **adsorção física** (também chamada fisissorção) há uma interação de van der Waals (interação de dispersão ou interação dipolo-dipolo, por exemplo) entre o adsorvato e o adsorvente. As interações de van der Waals são de longo alcance, mas fracas, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. Esta energia pode ser absorvida como vibrações da rede do adsorvente e dissipada como movimento térmico. Uma molécula que se desloque sobre a superfície perde gradualmente energia e termina por ser adsorvida; este processo é a **acomodação**. A entalpia da adsorção física pode ser medida pela determinação da elevação da temperatura de uma amostra cuja capacidade calorífica seja conhecida. Valores típicos estão na faixa de 20 kJ mol^{-1} (Tabela 28.1). Esta pequena variação de entalpia é insuficiente para romper as ligações químicas, e por isso uma molécula fisicamente adsorvida retém a sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície.

Na **adsorção química** (também chamada quimissorção), as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas (usualmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coorde-

TABELA 28.1* Entalpias máximas de adsorção física, $\Delta_{ad}H^{\ominus}/(\text{kJ mol}^{-1})$

CH_4	−21
H_2	−84
H_2O	−59
N_2	−21

*Outros valores na *Seção de Dados*.

TABELA 28.2* Entalpias de adsorção química, $\Delta_{ad}H^{\ominus}/(\text{kJ mol}^{-1})$

Adsorvato	**Adsorvente (substrato)**		
	Cr	**Fe**	**Ni**
C_2H_4	−427	−285	−243
CO		−192	
H_2	−188	−134	
NH_3		−188	−155

*Outros valores na *Seção de Dados*.

nação máximo com o substrato. A entalpia da adsorção química é muito maior do que a da adsorção física, e os valores representativos estão na faixa de 200 kJ mol^{-1} (Tabela 28.2). A distância entre a superfície do adsorvente e o átomo mais próximo do adsorvato é menor na adsorção química do que na adsorção física. Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude de forças de valência dos átomos da superfície e é a existência de fragmentos moleculares adsorvidos que responde, em parte, pelo efeito catalítico das superfícies sólidas.

Exceto em casos especiais, a adsorção química é um processo exotérmico. Um processo espontâneo, a temperatura e pressão constantes, tem $\Delta G < 0$. Uma vez que a liberdade de translação do adsorvato é reduzida na adsorção, a variação de entropia ΔS é negativa. Assim, para que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ seja negativa, é necessário que ΔH seja negativa (isto é, o processo espontâneo é exotérmico). Podem ocorrer exceções quando o adsorvato se dissocia e tem elevada mobilidade de translação na superfície. Por exemplo, a adsorção do H_2 em vidro é endotérmica, pois as moléculas se dissociam em átomos que se movem com muita liberdade sobre a superfície e contribuem para grande aumento da entropia de translação. Neste caso, a variação de entropia no processo $H_2(g) \rightarrow 2\ H(\text{vidro})$ é suficientemente positiva para superar a pequena variação positiva de entalpia.

O principal ensaio para distinguir entre a adsorção química e a física era o da medida da entalpia de adsorção. Valores menos negativos do que −25 kJ mol^{-1} identificariam a adsorção física e valores mais negativos do que cerca de −40 kJ mol^{-1} identificariam a adsorção química. Esse critério não é absolutamente válido, e dispõem-se, agora, de técnicas espectroscópicas modernas para identificar as espécies adsorvidas.

A entalpia da adsorção depende do grau de cobertura da superfície do adsorvente, principalmente pela interação das partículas adsorvidas. Se as partículas se repelem (como as do CO no paládio), a adsorção fica menos exotérmica (a entalpia de adsorção é menos negativa) à medida que o recobrimento aumenta. Além disso, a investigação das superfícies pelas técnicas de difração de elétrons de baixa energia (LEED) mostra que a ocupação da superfície é desordenada até que a ordem seja imposta pelas exigências do empacotamento das partículas. Se as partículas adsorvidas se atraem mutuamente (como as de O_2 em tungstênio), tendem a se aglomerar em ilhas e o crescimento ocorre nas bordas destas ilhas. Os adsorvatos exibem transições ordem-desordem quando têm energia térmica suficiente para superar as interações entre as partículas, mas não suficiente para que sejam dessorvidas.

28.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O gás livre e o gás adsorvido estão em equilíbrio dinâmico, e o grau de recobrimento da superfície depende da pressão do gás em equilíbrio. A variação de θ com a pressão, a uma temperatura constante, é uma **isoterma de adsorção**.

(a) A isoterma de Langmuir

A isoterma mais simples está baseada teoricamente em três hipóteses:

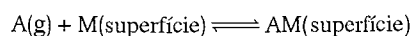
1 A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada.

2 Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme (isto é, a superfície é perfeitamente plana em escala microscópica).

3 A capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

A terceira hipótese pressupõe que não existam interações entre as moléculas adsorvidas.

O equilíbrio dinâmico é

$$A(g) + M(\text{superfície}) \rightleftharpoons AM(\text{superfície})$$

com as constantes de velocidade k_a para a adsorção e k_d para

a dessorção. A velocidade de modificação do grau de recobrimento provocado pela adsorção é proporcional à pressão parcial p de A e do número de sítios vacantes $N(1 - \theta)$, em que N é o número total de sítios:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a pN(1 - \theta) \qquad (28.3)$$

A velocidade de modificação de θ, em virtude da dessorção, é proporcional ao número de sítios ocupados $N\theta$:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N\theta \qquad (28.4)$$

No equilíbrio não há alteração líquida do recobrimento (isto é, a soma das duas velocidades é nula), e resolvendo a equação resultante desta soma temos a **isoterma de Langmuir**:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \qquad K = \frac{k_a}{k_d} \qquad (28.5)$$

Exemplo 28.1
Aplicação da isoterma de Langmuir

Os dados da tabela seguinte são os da adsorção do CO sobre carvão a 273 K. Verifique se é válida a isoterma de Langmuir e calcule a constante K e o volume de gás correspondente ao recobrimento completo. Em cada caso, o volume V foi corrigido para a pressão de 1,00 atm (101,235 kPa).

p/kPa	13,3	26,7	40,0	53,3	66,7	80,0	93,3
V/cm³	10,2	18,6	25,5	31,5	36,9	41,6	46,1

Método Pela Eq. 28.5,

$$Kp\theta + \theta = Kp$$

com θ 5 V/V_∞, onde V_∞ é o volume que corresponde ao recobrimento completo. Esta expressão reorganiza-se em

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_\infty} + \frac{1}{KV_\infty}$$

Então, o gráfico de p/V contra p deve ser linear e o coeficiente angular da reta é $1/V$; a ordenada à origem é $1/KV_\infty$.

Resposta Os dados do gráfico são os seguintes:

p/kPa	13,3	26,7	40,0	53,3	66,7	80,0	93,3
$(p$/kPa$)/(V$/cm³$)$	1,30	1,44	1,57	1,69	1,81	1,92	2,02

Os pontos estão no gráfico da Fig. 28.19. O ajuste pelos mínimos quadrados dá 0,00900 para o coeficiente angular, e então $V_\infty = 111$ cm³. A ordenada na origem, em $p = 0$, é 1,22, e então

Exemplo 28.1 *(continuação)*

$$K = \frac{1}{(111 \text{ cm}^3) \times (1{,}20 \text{ kPa cm}^{-3})} = 7{,}51 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$$

Comentário Quando o grau de recobrimento for muito alto, os dados devem se desviar da reta. As dimensões de K são as de inverso da pressão.

Exercício proposto 28.1
Repita o cálculo com os seguintes dados:

p/kPa	13,3	26,7	40,0	53,3	66,7	80,0	93,3
V/cm³	10,3	19,3	27,3	34,1	40,0	45,5	48,0

[128 cm³, 6,69 × 10⁻³ kPa⁻¹]

Na adsorção com dissociação, a velocidade de adsorção é proporcional à pressão e à probabilidade de os dois átomos encontrarem sítios, que é proporcional ao quadrado do número de sítios vazios,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p\{N(1 - \theta)\}^2 \qquad (28.6)$$

A velocidade de dessorção é proporcional à freqüência de encontros de átomos sobre a superfície e é também de segunda ordem no número de átomos presentes:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d(N\theta)^2 \qquad (28.7)$$

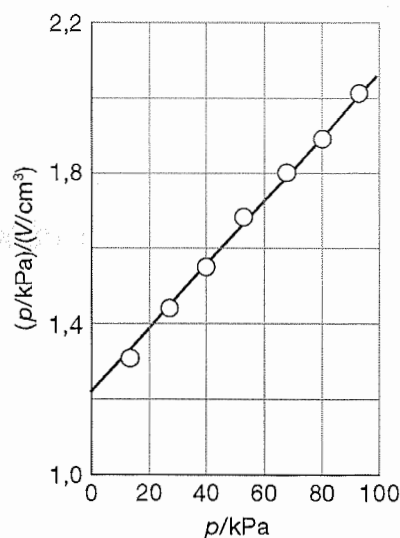



Fig. 28.19 Gráfico dos dados do Exemplo 28.1. Conforme se vê no exemplo, a isoterma de Langmuir leva a uma reta quando se representa p/V contra p.

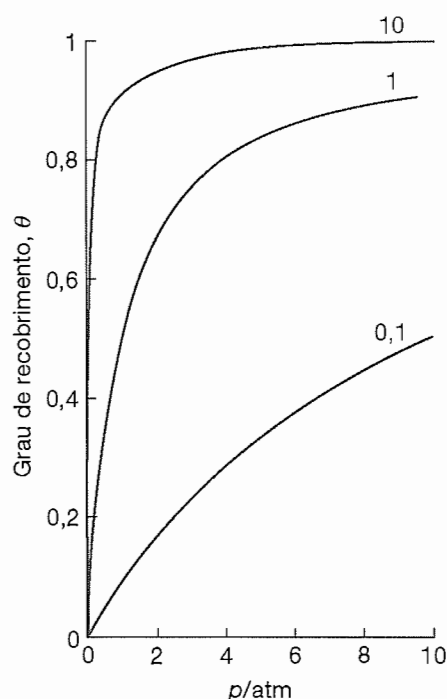



Fig. 28.20 Isoterma de Langmuir de adsorção dissociativa $X_2(g) \rightarrow 2\,X(\sigma)$, para diferentes valores de K.

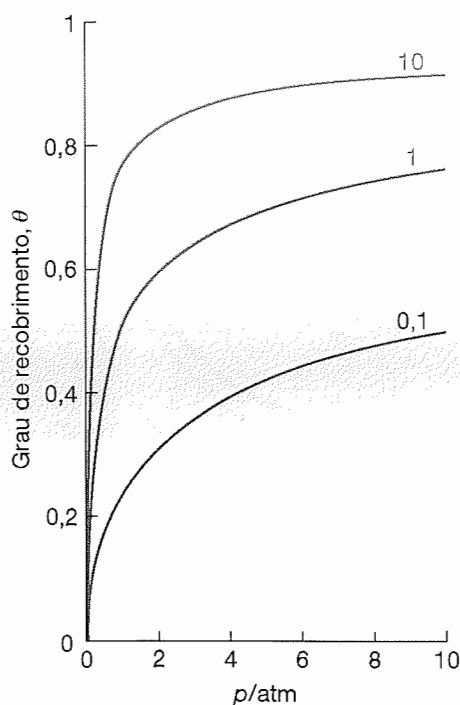



Fig. 28.21 Isoterma de Langmuir de adsorção não-dissociativa para diferentes valores de K.

A condição de inexistência de alteração líquida leva à isoterma

$$\theta = \frac{(Kp)^{1/2}}{1 + (Kp)^{1/2}} \qquad (28.8)$$

O recobrimento da superfície depende mais fracamente da pressão do que no caso da adsorção não-dissociativa.

As formas das isotermas de Langmuir com e sem dissociação aparecem nas Figs. 28.20 e 28.21. O grau de recobrimento aumenta com o aumento da pressão e tende a 1 em pressões muito elevadas, quando o gás é forçado a ocupar todos os sítios disponíveis sobre a superfície. Em temperaturas diferentes, as curvas são diferentes (e portanto são diferentes os valores de K). A dependência entre K e a temperatura pode ser utilizada para se determinar a **entalpia de adsorção isostérica**, $\Delta_{ad}H^{\ominus}$ que é a entalpia de adsorção padrão a um grau de recobrimento constante. É fácil ver que K é, em essência, uma constante de equilíbrio, e assim a equação de vant' Hoff (Eq. 9.26) nos dá:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} = \frac{\Delta_{ad}H^{\ominus}}{RT^2} \qquad (28.9)$$

Exemplo 28.2
Medida da entalpia isostérica de adsorção

Os dados seguintes mostram as pressões de CO necessárias para que sejam adsorvidos 10,0 cm³ do gás (corrigidos para 1,00 atm e 273 K) pela amostra mencionada no Exemplo 28.1. Calcule a entalpia de adsorção neste recobrimento superficial.

T/K	200	210	220	230	240	250
p/kPa	4,00	4,95	6,03	7,20	8,47	9,85

Método Podemos escrever a isoterma de Langmuir na forma

$$Kp = \frac{\theta}{1-\theta}$$

Assim, se θ for constante

$$\ln K + \ln p = \text{constante}$$

Vem então, da Eq. 28.9, que

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\theta} = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} = -\frac{\Delta_{ad}H^{\ominus}}{RT^2}$$

Com $d(1/T)dT = -1/T^2$, a expressão anterior fica

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)}\right)_{\theta} = \frac{\Delta_{ad}H^{\ominus}}{R}$$

Exemplo 28.2 *(continuação)*
Portanto, o gráfico de ln p contra $1/T$ deve ser retilíneo com o coeficiente angular $\Delta_{ad}H^{\ominus}/R$.

Resposta Montamos a seguinte tabela:

T/K	200	210	220	230	240	250
$10^3/(T/K)$	5,00	4,76	4,55	4,35	4,17	4,00
ln(p/kPa)	1,39	1,60	1,80	1,97	2,14	2,29

Na Fig. 28.22 estão lançados os pontos respectivos. O coeficiente angular da reta ajustada pelos mínimos quadrados é de −0,904, e então,

$$\Delta_{ad}H^{\ominus} = -(0,904 \times 10^3 \text{ K}) \times R = -7,52 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Comentário O valor de K leva ao valor de $\Delta_{ad}G^{\ominus}$, e com esta grandeza combinada com o valor de $\Delta_{ad}H^{\ominus}$ pode-se estimar a entropia de adsorção. A expressão para $(\partial \ln p/\partial T)_{\theta}$, neste exemplo, é independente do modelo da isoterma.

Exercício proposto 28.2
Repita o cálculo com os seguintes dados:

T/K	200	210	220	230	240	250
p/kPa	4,32	5,59	7,07	8,80	10,67	12,80

[−9,0 kJ mol^{-1}]

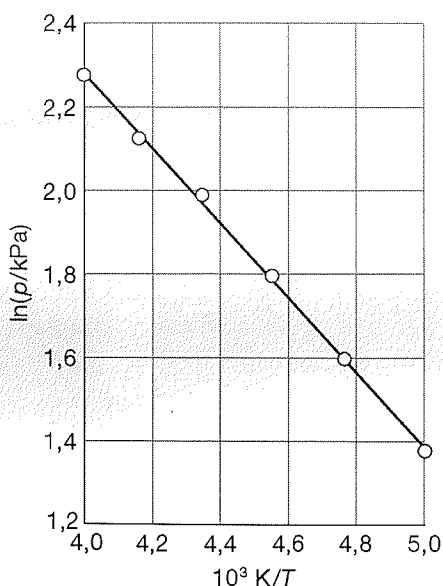



Fig. 28.22 Entalpia de adsorção isostérica. Determina-se este parâmetro pelo coeficiente angular da reta de ln p contra $1/T$, sendo p a pressão que corresponde a um recobrimento constante da superfície. Os dados são os do Exemplo 28.2

(b) A isoterma BET

Se a monocamada da adsorção inicial puder operar como substrato para adsorção de outras camadas (por exemplo, uma adsorção física), espera-se que, em lugar de a isoterma exibir saturação a uma pressão elevada, a quantidade de adsorvente aumente indefinidamente. A isoterma mais comumente adotada para descrever a adsorção em multicamadas é a deduzida por Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller, conhecida como a **isoterma BET**:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \quad \text{com} \quad z = \frac{p}{p^*} \qquad (28.10)$$

Nesta expressão, p^* é a pressão de vapor sobre a camada de adsorvato que tem espessura correspondente a várias moléculas e que, na realidade, se assemelha a uma película líquida, V_{mon} é o volume correspondente à cobertura do adsorvente pela monocamada do adsorvato, e c uma constante que é grande quando a entalpia de dessorção da monocamada é grande diante da entalpia de vaporização do adsorvato líquido:

$$c = e^{(\Delta_{des}H^{\ominus} - \Delta_{vap}H^{\ominus})/RT} \qquad (28.11)$$

As formas das isotermas BET estão ilustradas na Fig. 28.23. As curvas elevam-se, indefinidamente, com o aumento de pressão, pois não há limite à quantidade de material que pode

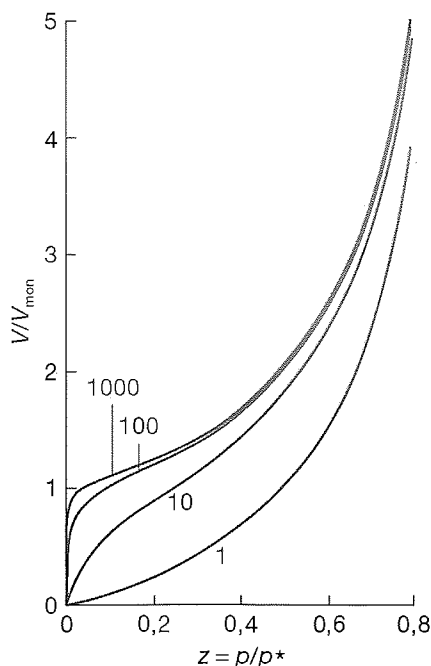



Fig. 28.23 Gráficos da isoterma BET para diferentes valores de c. O valor de V/V_{mon} aumenta indefinidamente, pois o adsorvato pode se condensar sobre a superfície completamente recoberta do adsorvente.

ser condensado na adsorção em multicamadas. A isoterma BET não é exata em todas as pressões, mas bastante adotada na indústria para a estimativa da área superficial dos sólidos.

Exemplo 28.3
Aplicação da isoterma BET

Os dados abaixo são os da adsorção do N_2 sobre o rutilo (TiO_2) a 75 K. Confirme que eles se ajustam à isoterma BET no intervalo de pressão das medidas e determine os parâmetros V_{mon} e c.

p/kPa	0,160	1,87	6,11	11,67	17,02	21,92	27,29
V/mm³	601	720	822	935	1046	1146	1254

A 75 K, tem-se $p^* = 76{,}0$ kPa. Os volumes foram corrigidos para 1,00 atm e 273 K e referem-se a 1,00 g de adsorvente.

Método A Eq. 28.10 pode ser escrita na forma

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{mon}} + \frac{(c-1)z}{cV_{mon}}$$

Vem então que $(c-1)/cV_{mon}$ pode ser estimado pelo coeficiente angular da reta que se obtém lançando o primeiro membro da expressão contra z. O produto cV_{mon} é dado pelo valor da ordenada na origem. Os dois resultados combinam-se para dar c e V_{mon}.

Resposta Construímos a seguinte tabela:

p/kPa	0,160	1,87	6,11	11,67	17,02	21,92	27,29
$10^3 z$	2,11	24,6	80,4	154	224	288	359
$10^4 z/(1-z)(V/\text{mm}^3)$	0,035	0,350	1,06	1,95	2,76	3,53	4,47

Os pontos desta tabela estão no gráfico da Fig. 28.24. O ajuste pelos mínimos quadrados leva à ordenada na origem de 0,0389, e então

$$\frac{1}{cV_{mon}} = 3{,}98 \times 10^{-6}\ \text{mm}^{-3}$$

O coeficiente angular da reta é $1{,}23 \times 10^{-2}$, portanto

$$\frac{c-1}{cV_{mon}} = (1{,}23 \times 10^{-2}) \times 10^3 \times 10^{-4}\ \text{mm}^{-3}$$

$$= 1{,}23 \times 10^{-3}\ \text{mm}^{-3}$$

As soluções destas equações são $c = 310$ e $V_{mon} = 811$ mm³.

Comentário A 1,00 atm e 273 K, o volume de 811 mm³ corresponde a $3{,}6 \times 10^{-5}$ mol ou $2{,}2 \times 10^{19}$ átomos. Como cada átomo ocupa uma área da ordem de 0,16 nm², a área superficial da amostra é aproximadamente igual a 3,5 m².

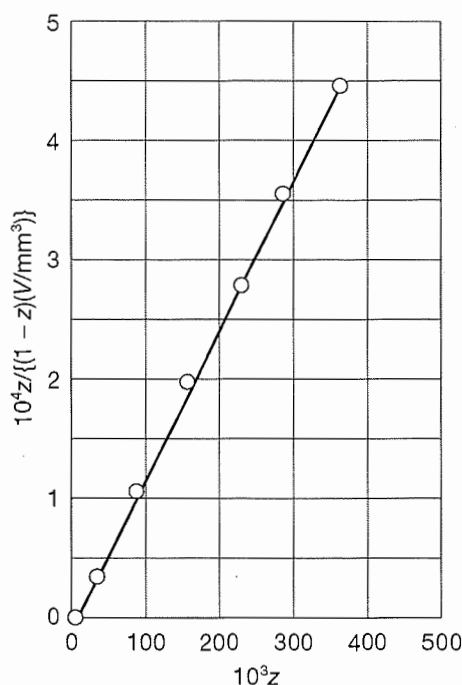



Fig. 28.24 A isoterma BET é verificada no gráfico de $z/(1-z)V$ contra $z = p/p^*$. Os dados são os do Exemplo 28.3.

Exercício proposto 28.3
Repita o cálculo anterior com os seguintes dados:

p/kPa	0,160	1,87	6,11	11,67	17,02	21,92	27,29
V/cm³	235	559	649	719	790	860	950

[370, 615 cm³]

Quando $c >> 1$, a isoterma BET assume a forma mais simples

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{1}{1-z} \tag{28.12}$$

Esta expressão vale para gases inertes sobre superfícies polares, para os quais se tem $c \approx 10^2$, pois $\Delta_{des}H^\ominus$ é muito maior do que $\Delta_{vap}H^\ominus$ (Eq. 28.11). A isoterma BET ajusta-se bem aos dados experimentais sobre intervalos restritos de pressão, mas erra subestimando a adsorção em pressões baixas e superestimando a adsorção em pressões elevadas.

(c) Outras isotermas

Uma hipótese da isoterma de Langmuir é a da independência e equivalência dos sítios de adsorção. Os afastamentos que se observam em relação à isoterma podem ser atribuídos, muitas vezes, à inexatidão dessa hipótese. Por exemplo,

a entalpia de adsorção fica, muitas vezes, cada vez menos negativa à medida que θ aumenta, o que sugere que os sítios energeticamente mais favoráveis à adsorção são ocupados em primeiro lugar. Muitas tentativas se fizeram para levar em conta essas variações. A **isoterma de Temkin**,

$$\theta = c_1 \ln(c_2 p) \tag{28.13}$$

onde c_1 e c_2 são constantes, corresponde à hipótese de uma variação linear da entalpia de adsorção com a pressão. A **isoterma de Freundlich**,

$$\theta = c_1 p^{1/c_2} \tag{28.14}$$

corresponde a uma variação logarítmica. Essa isoterma procura levar em conta a influência das interações substrato-substrato existentes na superfície (veja Problema 28.16).

Outras isotermas coincidem mais ou menos bem com os dados experimentais sobre intervalos limitados da pressão e são, em grande parte, empíricas. O que não significa que sejam inúteis, pois se os parâmetros de uma isoterma razoavelmente confiável forem conhecidos, é possível estimar com boa aproximação o recobrimento de uma superfície em diversas circunstâncias. Este tipo de estimativa é essencial na discussão da catálise heterogênea.

28.5 AS VELOCIDADES DOS PROCESSOS NAS SUPERFÍCIES

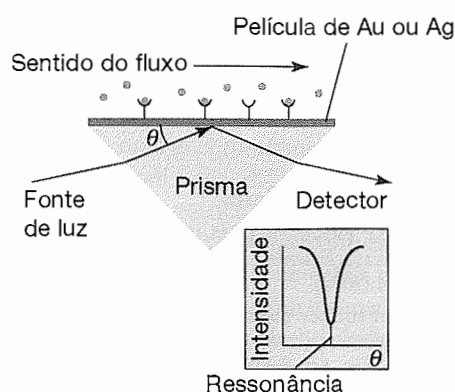
A velocidade dos processos nas superfícies pode ser estudada pelas técnicas descritas na Seção 28.2 e no Boxe 28.2. Uma outra técnica, a **geração de segundo harmônico** (sigla em inglês SHG), é muito útil para o estudo de todos os tipos de superfícies, incluindo películas e interfaces líquido-gás. Como foi visto na Seção 17.6, a geração de segundo harmônico consiste na conversão de um feixe de laser, intenso e pulsado, em uma radiação com o dobro da freqüência da radiação incidente, após a sua passagem através de uma amostra. Além de inúmeros cristais, superfícies também constituem um material adequado para a utilização da técnica da geração de segundo harmônico (SHG). A excitação da amostra é realizada empregando-se feixes pulsados de laser. Assim sendo, pode-se realizar medidas, resolvidas no tempo, da cinética e da dinâmica de processos superficiais da ordem de femtossegundos.

BOXE 28.2 Ressonância de plasmons de superfície

A ressonância de plasmons de superfície (sigla em inglês SPR) é uma técnica pela qual parâmetros termodinâmicos e cinéticos de processos superficiais são obtidos através da determinação da variação do índice de refração do meio em contato com a superfície. Plasmons são oscilações, quantizadas e localizadas, da densidade eletrônica em metais. Como foi visto na Seção 23.9, os elétrons móveis são responsáveis pela condutividade elétrica dos metais. Estes elétrons móveis formam um "gás" denso de partículas carregadas, como se fosse um plasma. O bombardeio desse "gás" por fótons, ou por um feixe de elétrons, pode causar uma mudança transiente na sua distribuição, levando a que certas regiões se tornem ligeiramente mais densas que outras. A repulsão coulombiana nas regiões de alta densidade leva os elétrons a se afastarem uns dos outros, diminuindo, assim, a densidade. A dinâmica deste sistema é similar à de um oscilador harmônico. A força restauradora, nesse caso as interações coulombianas, que tende a levar o sistema de volta ao equilíbrio dá origem às oscilações, nesse caso os plasmons, com freqüências bem definidas. Os plasmons podem ser excitados tanto no seio quanto na superfície do metal. Por exemplo, as energias dos plasmons internos e superficiais do alumínio são, respectivamente, 15,3 eV e 10,3 eV.

Podemos concluir, do exposto anteriormente, que os plasmons também podem ser visualizados como ondas eletromagnéticas propagando-se através do sólido. Um plasmon superficial também pode se propagar para fora da superfície. A amplitude dessa onda, também chamada de *onda evanescente*, diminui exponencialmente com o aumento da distância em relação à superfície.

A técnica da ressonância de plasmons de superfície (SPR) é baseada na absorção de energia de um feixe de radiação eletromagnética pelos plasmons superficiais.[2] A condição de ressonância pode ser observada com uma escolha adequada do comprimento de onda e do ângulo de incidência do feixe incidente. É comum utilizarmos um feixe monocromático e fazermos a variação do ângulo de incidência θ, como pode ser visto na primeira ilustração. O feixe atravessa um prisma e atinge um dos lados de uma película delgada de ouro ou prata. Observa-se que o ângulo correspondente à ressonância depende do índice de refração do meio em contato direto com a face oposta do filme metálico. A variação do ângulo de ressonância com o

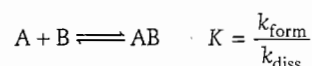
[2] O mecanismo de perda de energia que ocorre nesse caso corresponde a níveis de energia bem menores que aqueles associados ao efeito Auger (Seção 28.2e).

Arranjo para a observação experimental da ressonância de plasmons de superfície, conforme explicações no texto.

estado da superfície está associada à capacidade da onda evanescente interagir com materiais localizados a uma pequena distância da superfície. Por exemplo, um aumento de massa de material adsorvido leva a uma mudança do ângulo de ressonância. Assim sendo, a SPR pode ser utilizada para o estudo de processos superficiais, como por exemplo a ligação de moléculas à superfície, ou a ligação de ligantes a biopolímeros adsorvidos na superfície.

Como um exemplo de utilização da ressonância de plasmons de superfície, podemos citar o estudo da associação entre dois polímeros, A e B. Em uma experiência típica, uma corrente da solução contendo o polímero A escoa sobre a superfície onde o polímero B encontra-se adsorvido quimicamente. A segunda ilustração mostra como a cinética de ligação de A a B pode ser acompanhada através da dependência temporal do sinal fornecido pela SPR. Este sinal, denominado R, é em geral a mudança no ângulo de ressonância. Normalmente, permite-se que o sistema atinja o equilíbrio, representado pelo platô mostrado na segunda ilustração. A seguir, uma solução que não contenha A escoa sobre a superfície e o complexo AB se dissocia. De forma análoga, a análise do decaimento do sinal da SPR descreve a cinética de dissociação do complexo AB.

A dependência do sinal da SPR, sinal R, com o tempo. Pode-se notar o efeito da ligação de um ligante a um biopolímero adsorvido na superfície. O processo de ligação ocorre até que seja atingido um valor de equilíbrio, R_{eq}. A passagem de uma solução que não contenha ligante sobre a superfície leva à dissociação do complexo formado e conseqüente diminuição de R.

A constante de equilíbrio para a formação do complexo AB pode ser obtida diretamente a partir dos dados apresentados na segunda ilustração. Consideremos o equilíbrio

$$\mathrm{A + B \rightleftharpoons AB} \qquad K = \frac{k_{\mathrm{form}}}{k_{\mathrm{diss}}}$$

onde k_{form} e k_{diss} são as constantes de velocidade para a formação e dissociação do complexo AB. A constante de equilíbrio de formação do complexo AB é K. Temos, assim

$$\frac{\mathrm{d[AB]}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{form}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_{\mathrm{diss}}[\mathrm{AB}]$$

Em um experimento típico de ressonância de plasmons de superfície, a vazão de A é suficientemente grande para que possamos considerar $[\mathrm{A}] = a_0$ como sendo praticamente constante. Podemos também escrever, por meio de um balanço de massa, que $[\mathrm{B}] = b_0 - [\mathrm{AB}]$, onde b_0 é a concentração total de B. O máximo valor de R é $R_{\mathrm{máx}} \propto b_0$, que poderia ser obtido se todas as moléculas de B estivessem ligadas a uma molécula de A. Podemos, assim, escrever

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{form}} a_0 (R_{\mathrm{máx}} - R) - k_{\mathrm{diss}} R$$
$$= k_{\mathrm{form}} a_0 R_{\mathrm{máx}} - (k_{\mathrm{form}} a_0 + k_{\mathrm{diss}}) R$$

No equilíbrio, $R = R_{eq}$ e $\mathrm{d}R/\mathrm{d}t = 0$. Após alguma manipulação algébrica, pode-se obter

$$R_{\mathrm{eq}} = R_{\mathrm{máx}} \left(\frac{a_0 K}{a_0 K + 1} \right)$$

Assim, o valor de K pode ser obtido a partir dos valores experimentais de R_{eq} para diferentes valores de a_0.

A técnica SPR tem sido utilizada para o estudo de películas delgadas, superfícies metal-eletrólito, películas de Langmuir-Blodgett e também para diferentes tipos de interações de biopolímeros. Neste último caso, podemos destacar interações anticorpo-antígeno e interações proteína-DNA. Uma das mais importantes vantagens da SPR é a sua sensitividade. É possível medir-se a adsorção de nanogra-

mas de um material em uma superfície. Em estudos biológicos, a maior desvantagem da ressonância de plasmons de superfície está associada à necessidade de imobilização de pelo menos um dos componentes do sistema em estudo em uma superfície.

Questões para discussão

1. Discuta como um gráfico de a_0/R_{eq} versus a_0 pode ser utilizado para se determinar $R_{máx}$ e K.

2. Mostre que para o trecho associativo da curva representativa do experimento de SPR, apresentada na segunda ilustração, podemos escrever que $R(t) = R_{eq}(1 - e^{-k_{obs}t})$. Escreva a expressão para k_{obs}. Obtenha agora a expressão para $R(t)$ que representa o trecho dissociativo da mesma curva.

Bibliografia recomendada

J.M. Brockman, B.P. Nelson, and R.M. Corn, Surface plasmon resonance imaging measurements of ultrathin organic films. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **51**, 41 (2000).

P. Schuck, Use of surface plasmon resonance to probe the equilibrium and dynamic aspects of interactions between biological macromolecules. *Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **26**, 541 (1997).

A Fig. 28.25 mostra a variação da energia potencial de uma molécula em função da distância à superfície do adsorvente. Se a molécula se aproxima da superfície, a sua energia diminui quando ela se adsorve fisicamente num **estado precursor** da adsorção química. Muitas vezes a molécula se fragmenta durante a passagem ao estado da quimissorção (veja Fig. 28.18), e nestas circunstâncias, depois de um aumento inicial da energia provocado pelo alongamento das ligações, há uma grande diminuição provocada pelo estabelecimento das ligações químicas entre adsorvente e adsorvato. Mesmo no caso em que não ocorra fragmentação da molécula, haverá, possivelmente, aumento da energia potencial durante o ajuste das ligações ao estado adsorvido.

Na maioria dos casos, portanto, deve haver uma barreira de energia potencial que separa o estado precursor do estado da molécula quimicamente adsorvida. Esta barreira pode ser baixa e pode não ser mais alta do que a energia de uma partícula distante da superfície e estacionária (como na Fig. 28.25a). Neste caso, a quimissorção não é um processo ativado e será, possivelmente, rápido. A adsorção de muitos gases sobre superfícies metálicas limpas parece ser um processo não-ativado. Em outros casos, a barreira eleva-se acima do eixo de energia nula (como na Fig. 28.25b) e a adsorção química é então um processo ativado mais lento do que o não-ativado. Um exemplo é o da adsorção do H_2 sobre o cobre, que tem uma energia de ativação na faixa de 20-40 kJ mol^{-1}.

Um ponto que surge desta discussão é o de que as velocidades de adsorção não são bons critérios para se distinguirem as adsorções químicas das físicas. A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada. A adsorção física é, em geral, rápida, mas pode parecer lenta se estiver ocorrendo num meio poroso.

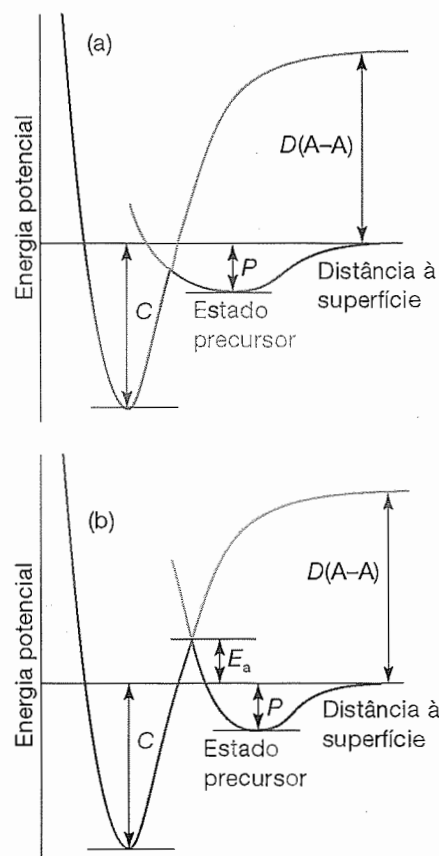



Fig. 28.25 Perfis de energia potencial da adsorção dissociativa da molécula A_2. Em cada caso, P é a entalpia da adsorção física (não-dissociativa) e C a da adsorção química (em $T = 0$). A posição relativa das curvas determina se a adsorção química é (a) não-ativada ou (b) ativada.

(a) A velocidade de adsorção

A velocidade de recobrimento da superfície do adsorvente pelas partículas do adsorvato depende da capacidade de o substrato dissipar, como energia térmica, a energia das partículas que colidem com a superfície. Se não houver rápida dissipação de energia, a partícula migra sobre a superfície até que uma vibração provoque a sua expulsão de volta para camada gasosa sobre a superfície, ou então, que atinja uma aresta. A razão entre as colisões com a superfície e as colisões que levam à adsorção é a **probabilidade de adsorção**, s:

$$s = \frac{\text{velocidade de adsorção de partículas pela superfície}}{\text{velocidade de colisões das partículas com a superfície}} \qquad [28.15]$$

O denominador da expressão anterior pode ser calculado pela teoria cinética dos gases e o numerador pode ser medido pela observação da velocidade de alteração da pressão no processo de adsorção.

Os valores de s variam bastante. Por exemplo, na temperatura ambiente, a probabilidade de adsorção do CO sobre a superfície de diversos metais do grupo d está no intervalo que vai de 0,1 até 1,0. Para o N_2 sobre o rênio, porém, s é menor do que 10^{-2}, o que mostra que em mais de 100 colisões apenas uma é bem-sucedida. Investigações conduzidas com feixes moleculares mostram que a adsorção depende sensivelmente dos planos cristalinos expostos na superfície. Por exemplo, na adsorção do N_2 sobre tungstênio, s é da ordem de 0,74 nas faces (320) e chega a apenas 0,01 nas faces (110), tudo à temperatura ambiente. A probabilidade de adsorção diminui à medida que a fração recoberta aumenta (Fig. 28.26). Uma hipótese simples é admitir que a probabilidade de adsorção s seja proporcional a $1 - \theta$, a fração da superfície não recoberta, e então

$$s = (1 - \theta)s_0 \qquad (28.16)$$

onde s_0 é a probabilidade de adsorção sobre uma superfície perfeitamente limpa. Os resultados ilustrados na figura não se ajustam a essa expressão, pois mostram que s é quase igual a s_0 até que a superfície tenha cerca de 6×10^{13} moléculas por centímetro quadrado e depois diminui rapidamente. A explicação possível talvez seja a de as moléculas que colidem com a superfície não se adsorverem quimicamente com rapidez, mas se movimentarem sobre a superfície até encontrarem um sítio vazio.

Fig. 28.26 Probabilidade de adsorção do N_2 sobre as diversas faces de um cristal de tungstênio e dependência desta probabilidade em relação ao recobrimento da superfície. Observe as probabilidades muito baixas associadas às faces (110) e (111). (Dados fornecidos pelo Professor D.A. King.)

(b) A velocidade de dessorção

A dessorção é sempre um processo ativado, pois as partículas adsorvidas têm que sair de um poço de potencial. Numa adsorção física, as partículas vibram num poço de potencial raso, e podem escapar da superfície após um breve intervalo de tempo, em virtude de uma vibração mais ou menos intensa. A dependência deste processo, em relação à temperatura, deve ser de primeira ordem e é razoável que tenha a forma funcional de Arrhenius, com uma energia de ativação de dessorção, E_d, comparável à entalpia de adsorção física:

$$k_d = Ae^{-E_d/RT} \qquad (28.17)$$

Portanto, a dependência entre a temperatura e a meia-vida de a molécula estar adsorvida é dada por

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \tau_0 e^{E_d/RT} \qquad \tau_0 = \frac{\ln 2}{A} \qquad (28.18)$$

(Veja o sinal positivo do expoente.) Se admitirmos que $1/\tau_0$ seja aproximadamente igual à freqüência de vibração de uma ligação fraca entre a partícula e o adsorvente (cerca de 10^{12} Hz) e se $E_d \approx 25$ kJ mol^{-1}, a meia-vida de residência na superfície é da ordem de 10 ns, na temperatura ambiente. Meias-vidas da ordem de 1 s só ocorrem em temperaturas da ordem de 100 K. Na adsorção química, com $E_d = 100$ kJ

mol^{-1} e estimando $\tau_0 = 10^{-14}$ s (pois a ligação adsorvato-adsorvente é bastante forte), a meia-vida de residência é da ordem de 3×10^3 s (cerca de uma hora) na temperatura ambiente, e de apenas 1 s na temperatura de 350 K.

A energia de ativação da dessorção pode ser medida de diversas maneiras. Devemos, porém, ter cuidado na interpretação dos valores, pois eles dependem, freqüentemente, da fração de recobrimento e variam à medida que a dessorção avança. Além disso, a transferência dos conceitos de "ordem de reação" e de "constante de velocidade" de reações no seio de uma fase para reações na superfície tem os seus perigos. São poucos os exemplos de cinética estritamente de primeira ou de segunda ordem nos processos de dessorção (da mesma maneira que são poucas as reações em fase gasosa com ordem de reação rigorosamente inteira).

Se não levarmos em conta essas dificuldades, uma maneira de estimar a energia de ativação da dessorção é medir a velocidade de aumento da pressão do gás que se dessorve, numa série de temperaturas, de uma amostra mantida em temperatura constante e depois fazer o gráfico de Arrhenius do processo. Técnica mais sofisticada é a **dessorção com temperatura programada** (sigla em inglês TPD) ou **espectroscopia de dessorção térmica** (sigla em inglês TDS). A observação básica é a do surto da velocidade de dessorção (detectado por um espectrômetro de massa) quando a temperatura é elevada linearmente até um ponto em que a dessorção é muito rápida. Uma vez ocorrendo a dessorção, há muito pouco adsorvato na superfície do adsorvente, e a velocidade de dessorção volta a diminuir, mesmo que a temperatura continue a se elevar. O espectro obtido na dessorção térmica, portanto, com a velocidade de dessorção representada contra a temperatura, exibe um pico cuja localização depende da energia de ativação da dessorção. Na Fig. 28.27 aparecem três máximos, que mostram a existência de três sítios com energias de ativação diferentes.

Em muitos casos observa-se uma única energia de ativação (e um só máximo no espectro da dessorção térmica). A existência de vários máximos pode provir da adsorção sobre planos cristalinos diferentes ou da adsorção multicamada. Por exemplo, os átomos de Cd sobre tungstênio exibem duas energias de ativação, uma de 18 kJ mol^{-1} e outra de 90 kJ mol^{-1}. Explicam-se os dois máximos. Provavelmente os átomos de Cd mais fortemente ligados unem-se diretamente com o substrato e os menos ligados estão numa camada (ou em mais de uma camada) acima da monocamada inicial. Em geral, a adsorção química não pode exceder o recobrimento de uma só camada. Por exemplo, um hidrocarboneto gasoso não pode se adsorver quimicamente numa superfície já ocupada pelos fragmentos das suas moléculas. No caso da adsorção de um metal (exemplo mencionado do Cd), porém, os próprios átomos do metal adsorvido podem oferecer sítios propícios à adsorção de outros átomos.

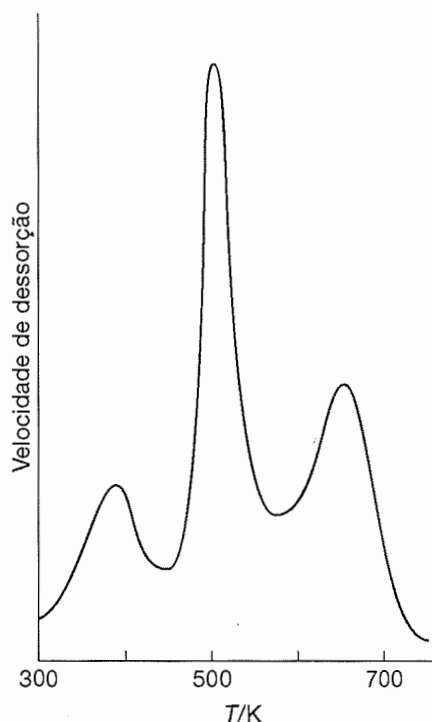



Fig. 28.27 Espectro da dessorção térmica do H_2 da face (100) do tungstênio. Os três máximos assinalam a presença de três sítios com entalpias de adsorção diferentes e, portanto, de três energias de ativação de dessorção diferentes. (P.W. Tamm e L.D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **51**, 5352 (1969).)

Outro exemplo de sistema com duas energias de ativação de dessorção é o do CO adsorvido em tungstênio. As energias de ativação são 120 kJ mol^{-1} e 300 kJ mol^{-1}. Acredita-se que, neste caso, são dois os tipos de sítios de ligação entre o metal e o adsorvente. Um deles envolve uma ligação simples M—CO. O outro é o da adsorção com dissociação entre átomos de C e de O adsorvidos. Em alguns casos, podem aparecer dois máximos na dessorção, embora só haja um tipo de sítio de adsorção. É complicação proveniente das interações das partículas adsorvidas. Quando a fração de recobrimento for pequena, a entalpia de adsorção é significativamente diferente da entalpia correspondente a frações de recobrimento elevadas.

(c) Mobilidade sobre as superfícies

Outro aspecto que reflete a força da interação entre o adsorvato e o adsorvente é a mobilidade do adsorvato. Muitas vezes a mobilidade é aspecto crucial da atividade de um catalisador, pois é possível que a catálise não se processe se as moléculas dos reagentes estiverem adsorvidas de tal sorte que não possam migrar. A energia de ativação da difusão sobre a superfície do adsorvente não é necessariamen-

te igual à energia de ativação da dessorção, pois é possível que as partículas se desloquem nos vales da superfície da energia potencial sem abandonar a superfície. Em geral, a energia de ativação de migração é cerca de 10 a 20% da energia da ligação entre o adsorvato e o adsorvente. O seu valor, porém, depende do grau de recobrimento da superfície. É possível, também, que os defeitos da superfície tenham papel importante e estes defeitos dependem da temperatura. É possível que seja mais fácil que as moléculas adsorvidas migrem na superfície plana de um terraço mas não que se movimentem nas escarpas de um degrau. É possível também que sejam capturadas em vacâncias existentes na superfície regular de um terraço. A difusão pode ser mais fácil numa face do cristal do que em outra, e então a mobilidade superficial pode depender da face do cristal que estiver exposta.

As características de difusão do adsorvato podem ser examinadas pela microscopia de varredura por tunelamento, que evidencia as características da superfície do adsorvente, ou pela **microscopia de ionização de campo** (sigla em inglês FIM), que retrata as características elétricas de uma superfície pela ionização dos átomos dos gases nobres que elas propiciam (Fig. 28.28). Opera-se assim: retrata-se um certo átomo, eleva-se a temperatura da amostra e, depois de um certo tempo, retorna-se à temperatura inicial. O mesmo átomo é novamente retratado e analisa-se a nova posição (Fig. 28.29). Uma seqüência de imagens assim obtidas mostra que os átomos efetuam uma marcha ao acaso sobre a superfície e é possível estimar o coeficiente de difusão, D, pela distância média, d, coberta no intervalo de tempo t. A fórmula da marcha ao acaso bidimensional dá $d = (D\tau)^{1/2}$. É possível, então, ter o valor de D para diferentes planos cristalinos, em diferentes temperaturas, e a energia de ativação da migração sobre cada plano cristalino é estimada por uma expressão do tipo de Arrhenius,

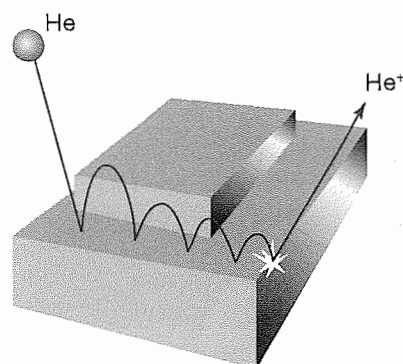



Fig. 28.28 Seqüência de eventos que levam à imagem de uma superfície num microscópio de ionização de campo. O átomo de He migra sobre a superfície até ser ionizado por um átomo exposto e depois é arrancado pelo potencial externo. (O movimento do átomo sobre a superfície não se deve ao potencial gravitacional, mas ao potencial intermolecular!)

$$D = D_0 e^{-E_D/RT} \tag{28.19}$$

em que E_D é a energia de ativação da difusão. Valores representativos desta energia para átomos de W sobre tungstênio variam entre 57 e 87 kJ mol^{-1} e $D_0 \approx 3{,}8 \times 10^{-11}$ m^2 s^{-1}. Para o CO em tungstênio, a energia de ativação cai de 144 kJ mol^{-1} nas frações de recobrimento baixas para 88 kJ mol^{-1} nas altas.

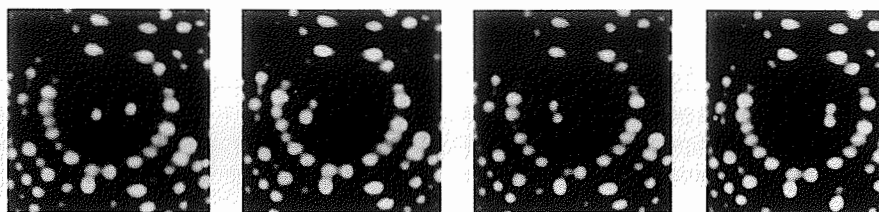



Fig. 28.29 Imagens do microscópio de ionização de campo da migração de átomos de Re sobre a superfície do metal, em intervalos de 3 s, a 375 K (Fotos fornecidas do Prof. G. Ehrlich.)

ATIVIDADE CATALÍTICA NAS SUPERFÍCIES

Um catalisador atua fornecendo um caminho de reação alternativo com uma energia de ativação menor (Tabela 28.3). O catalisador não altera a composição final de equilíbrio do sistema, ele modifica somente a velocidade com que o sistema se aproxima do equilíbrio. Nesta seção, vamos analisar a catálise heterogênea, na qual (como mencionamos na

TABELA 28.3* Energias de ativação de reações catalisadas		
Reação	**Catalisador**	$E_a/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$
$2HI \rightarrow$	Sem catalisador	184
$H_2 + I_2$	Au	105
	Pt	59
$2NH_3 \rightarrow$	Sem catalisador	350
$N_2 + 3H_2$	W	162

*Outros valores na *Seção de Dados.*

introdução da Seção 26.5) o catalisador e os reagentes encontram-se em fases diferentes. Veremos somente, para simplificar, a catálise em sistemas gás-sólido.

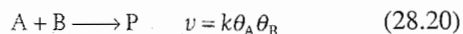
Muitos catalisadores têm uma ação que depende da adsorção de duas ou mais espécies químicas, a **co-adsorção** de espécies. A presença de uma segunda espécie pode provocar a modificação da estrutura eletrônica da superfície. Por exemplo, se um metal de transição *d* tiver a superfície parcialmente recoberta por um metal alcalino, há um notável efeito de redistribuição dos elétrons e de redução da função trabalho do metal. Estas modificações podem atuar como promotores (realçando a ação do catalisador) ou como venenos catalíticos (inibindo a ação catalítica).

28.6 ADSORÇÃO E CATÁLISE

A catálise heterogênea depende, usualmente, de pelo menos um dos reagentes ser adsorvido (em geral numa adsorção química) e ser modificado, assumindo uma forma com que ele participa facilmente da reação. Muitas vezes a modificação é uma fragmentação da molécula do reagente. Na prática, a fase ativa está dispersa como partículas de dimensões lineares muito pequenas, da ordem de 2 nm, sobre um suporte de óxido poroso. Os **catalisadores sensíveis à forma**, como as zeólitas, têm poros que podem discriminar formas e tamanhos numa escala molecular e áreas superficiais internas (nos poros) que chegam a 100-500 $m^2\ g^{-1}$.

(a) O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

No **mecanismo de Langmuir-Hinshelwood** (mecanismo LH) de reações catalisadas heterogeneamente, a reação ocorre pelos encontros entre os fragmentos moleculares adsorvidos e átomos também adsorvidos na superfície. Por isso, a velocidade deve ser a de um processo de segunda ordem no recobrimento da superfície:

$$A + B \longrightarrow P \qquad v = k\theta_A\theta_B \qquad (28.20)$$

A inserção das isotermas apropriadas para A e B dá então a velocidade da reação em termos das pressões parciais dos reagentes. Por exemplo, se A e B obedecem a isotermas de Langmuir, e a adsorção não provoca a dissociação, temos

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \qquad \theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \qquad (28.21)$$

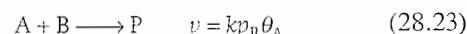
e daí se deduz a lei da cinética do processo

$$v = \frac{kK_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \qquad (28.22)$$

Os parâmetros *K* das isotermas e a constante de velocidade *k* são todos dependentes da temperatura, de modo que a dependência global entre a velocidade e a temperatura pode ser bastante distinta de uma dependência do tipo Arrhenius (ou seja, é pouco provável que a constante de velocidade seja proporcional à exponencial $e^{-Ea/RT}$). O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood é o predominante na oxidação catalítica de CO a CO_2.

(b) O mecanismo de Eley-Rideal

No **mecanismo de Eley-Rideal** (mecanismo ER) para a catálise heterogênea, uma molécula da fase gasosa colide com outra molécula adsorvida no catalisador. A velocidade de formação dos produtos é então, por hipótese, proporcional à pressão parcial p_B do gás B não-adsorvido e ao grau de recobrimento da superfície pelo gás adsorvido A, θ_A. Conclui-se então que a lei da cinética do processo deve ser

$$A + B \longrightarrow P \qquad v = kp_B\theta_A \qquad (28.23)$$

A constante de velocidade, *k*, pode ser muito maior do que a da reação em fase gasosa não-catalisada, pois a reação na superfície pode ter energia de ativação baixa e a própria adsorção não é, geralmente, ativada.

Se conhecermos a isoterma de adsorção de A, podemos exprimir a lei da cinética em termos da pressão parcial correspondente, p_A. Por exemplo, na hipótese de a adsorção de A ser de Langmuir, no intervalo de pressão de interesse, a lei de velocidade seria

$$v = \frac{kKp_A p_B}{1 + Kp_A} \qquad (28.24)$$

Se o reagente A fosse uma molécula diatômica e fosse adsorvido na forma de átomos, substituiríamos na expressão da cinética a Eq. 28.8, que traduz a isoterma correspondente.

Pela Eq. 28.24, se a pressão parcial de A for elevada (isto é, se $Kp_A >> 1$), o recobrimento da superfície será quase completo e a velocidade é igual a kp_B. Assim, a etapa determinante da velocidade do processo é a da colisão de B com os fragmentos adsorvidos. Quando a pressão de A for baixa ($Kp_A << 1$), talvez em virtude da sua reação, a velocidade é

igual a kKp_Ap_B. Nesse caso, o recobrimento da superfície do catalisador é importante na determinação da velocidade.

Quase todas as reações catalisadas termicamente em superfícies ocorrem pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, mas algumas têm o mecanismo de Eley-Rideal, conforme resultados de experiências com feixes moleculares. Por exemplo, a reação entre o H(g) e o D(ad) para formar HD(g) parece seguir o mecanismo ER e envolve a colisão direta do átomo de hidrogênio incidente com o de deutério adsorvido, que é arrancado da superfície. Entretanto, os dois mecanismos podem ser interpretados como casos limites idealizados e o processo real que ocorre em uma reação química fica entre os dois, exibindo características de ambos.

Exemplo 28.4
Interpretação da cinética de uma reação catalisada

A decomposição da fosfina (PH_3) sobre tungstênio é de primeira ordem em pressões baixas e de ordem zero em pressões elevadas. Explique essas observações.

Método Escreve-se uma lei de cinética razoável em termos de uma isoterma de adsorção e analisam-se os limites em pressão alta e em pressão baixa.

Resposta Se a velocidade for proporcional ao recobrimento da superfície, podemos escrever

$$v = k\theta = \frac{kKp}{1 + Kp}$$

em que p é a pressão da fosfina. Quando a pressão for muito baixa, de modo que $Kp << 1$,

$$v = kKp$$

e a decomposição é de primeira ordem. Quando $Kp >> 1$,

$$v = k$$

a decomposição é de ordem zero.

Comentário Muitas reações heterogêneas são de primeira ordem, o que sugere que a etapa determinante da velocidade seja o processo de adsorção.

Exercício proposto 28.4
Sugira a forma da lei da cinética de deuteração do NH_3, com o D_2 extensamente adsorvido e dissociado

Exercício proposto 28.4 *(continuação)*
sobre o catalisador (de modo que $Kp >> 1$, sendo p a pressão parcial do D_2) e o NH_3 (com a pressão parcial p') adsorvido em sítios diferentes dos da adsorção do deutério.

[$v = k(Kp)^{1/2}K'p'/(1 + K'p')$]

(c) Investigações com feixes moleculares

As investigações com a técnica do **espalhamento reativo de feixe molecular** (sigla em inglês MBRS) proporcionam muitas informações sobre as reações catalisadas. Por meio desta técnica, por exemplo, é possível investigar a dependência entre a atividade catalítica de uma superfície e a estrutura e composição dessa superfície. Assim, o rompimento das ligações C—H e H—H parece depender da presença de degraus e irregularidades; um terraço parece proporcionar atividade catalítica mínima. A reação $H_2 + D_2 \rightarrow 2$ HD foi estudada minuciosamente. Para esta reação, os terraços não possuem atividade, mas 10% das moléculas reagem ao atingirem um degrau. Embora o degrau possa ser, em si mesmo, o fator importante, talvez sirva para expor uma face mais reativa do cristal (isto é, a própria face do cristal). De maneira parecida, a desidrogenação do hexano em hexeno depende fortemente da densidade de irregularidades nos degraus, e parece que estas irregularidades são indispensáveis para romper as ligações C—C. Estas observações ajudam a compreender a razão de que mesmo pequenas quantidades de impurezas possam envenenar um catalisador. Possivelmente as impurezas ligam-se aos degraus e aos sítios com irregularidades e assim prejudicam a atividade de todo o catalisador. Um resultado útil destas observações é o do controle da desidrogenação, em relação a outros tipos de reações, uma vez que podemos utilizar impurezas que se adsorvam nas irregularidades dos degraus e, assim, atuem como venenos específicos.

Os estudos com feixes moleculares também podem ser usados para se investigar detalhes dos processos reacionais. A técnica é especialmente eficaz quando se usam **feixes pulsados**, isto é, feixes divididos por diafragma apropriado em pequenos pacotes sucessivos. A distribuição angular dos produtos, por exemplo, serve para se estimar o intervalo de tempo que uma determinada espécie fica ligada à superfície durante a reação. Por exemplo, um tempo de residência dilatado provoca a perda de efeito da direção inicial do feixe incidente.

28.7 EXEMPLOS DE CATÁLISE

Quase toda a indústria química moderna depende do desenvolvimento, escolha e aplicação de catalisadores (Tabela 28.4). O que esperamos expor nesta seção são apenas algumas indicações sobre os problemas que se encontram.

TABELA 28.4 Propriedades dos catalisadores

Catalisador	Função	Exemplos
Metais	Hidrogenação Desidrogenação	Fe, Ni, Pt, Ag
Óxidos e sulfetos semicondutores	Oxidação Dessulfurização	NiO, ZnO, MgO, Bi_2O_3/MoO_3, MoS_2
Óxidos isolantes	Desidratação	Al_2O_3, SiO_2, MgO
Ácidos	Polimerização Isomerização Craqueamento Alquilação	H_3PO_4, H_2SO_4, SiO_2/Al_2O_3 zeólitas

Além dos que vamos abordar, existem problemas relacionados com o envenenamento do catalisador por subprodutos da reação ou por impurezas, e também as questões econômicas relacionadas com o custo e o tempo de vida do catalisador.

(a) Atividade catalítica

A atividade de um catalisador depende da força da adsorção química, como mostra a curva do "vulcão" da Fig. 28.30 (a denominação se deve à forma geral da curva). Para ser ativo, o catalisador deve ser extensamente recoberto pelo adsorvato, o que é o caso quando a adsorção química é forte. Por outro lado, se a ligação adsorvente-adsorvato for muito forte, a atividade diminui, pois outras moléculas não podem reagir com as moléculas adsorvidas ou então as moléculas adsorvidas ficam imobilizadas sobre a superfície do adsorvente. É razoável esperar que a atividade de um catalisador aumente com a força da adsorção (medida, por exemplo, pela entalpia da adsorção) e depois diminua, e que os catalisadores mais ativos devam ser os localizados nas vizinhanças do máximo da curva do vulcão. Os metais mais ativos, de fato, são os que estão nas proximidades da região central do bloco *d* dos metais de transição.

Muitos metais são adequados para adsorver gases, e a intensidade da adsorção diminui, em geral, na ordem da seqüência O_2, C_2H_2, C_2H_4, CO, H_2, CO_2, N_2. Algumas destas moléculas adsorvem-se dissociativamente (por exemplo, o H_2). Os elementos do bloco *d*, como o ferro, o vanádio e o cromo, exibem muita atividade diante dos gases mencionados, mas o manganês e o cobre não adsorvem o N_2 e o CO_2. Os metais à esquerda da tabela periódica (por exemplo, magnésio e lítio) só adsorvem os gases mais ativos (com os quais, na realidade, reagem), como é o caso do O_2. A Tabela 28.5 resume compactamente as tendências observadas nos catalisadores.

(b) Hidrogenação

Um exemplo de ação catalítica é o da hidrogenação dos alquenos. O alqueno (**2**) adsorve-se pela formação de duas ligações com a superfície (**3**), e sobre a mesma superfície

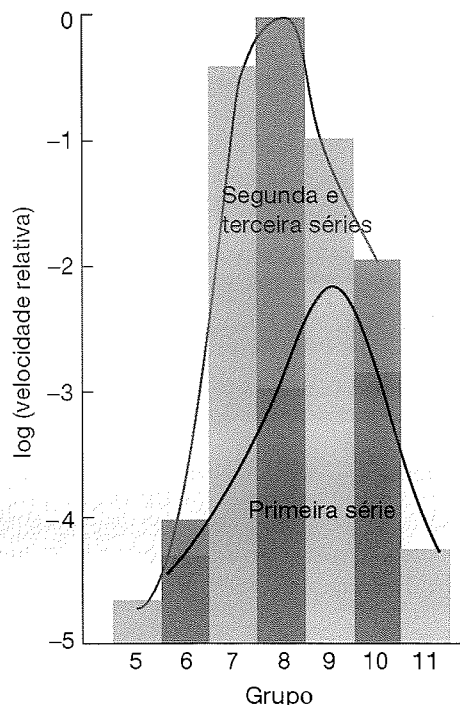
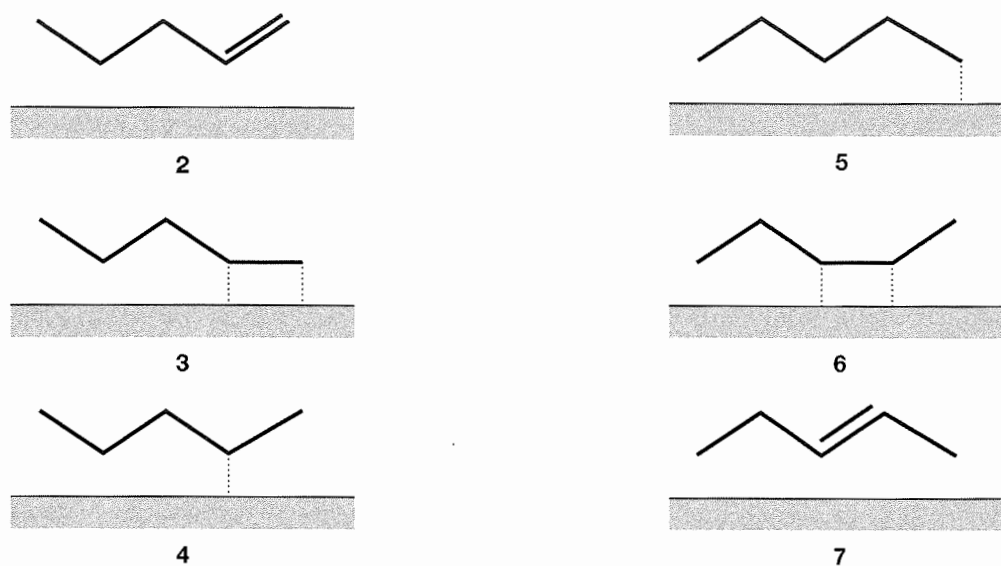



Fig. 28.30 A curva do vulcão da atividade catalítica é fruto de os reagentes serem adsorvidos fortemente pelo metal, mas não tão fortemente que fiquem imobilizados. A curva de baixo é a da primeira série de metais do bloco *d* e a de cima a dos metais da segunda e da terceira série destes metais. O número dos grupos é o da tabela periódica.

podem estar átomos de H adsorvidos. Quando há um encontro, uma das ligações entre o alqueno e o adsorvente é rompida (formando-se (**4**) ou (**5**)) e depois um outro encontro com um segundo átomo de H liberta o hidrocarboneto hidrogenado, que é a espécie termodinamicamente mais estável.

O indício de uma reação em duas etapas é o aparecimento de isômeros dos alquenos na mistura. Estes isômeros se formam graças à movimentação da cadeia hidrocarbônica sobre a superfície do metal. Nesta movimentação é possível que um átomo da cadeia seja adsorvido quimicamente, formando (6) e dessorvido, formando (7), que é um isômero da molécula original. O novo alqueno não seria formado se a ligação com os dois átomos de hidrogênio se fizesse simultaneamente.

Importante aplicação industrial da hidrogenação catalítica é a formação de gorduras comestíveis a partir de óleos de origem vegetal ou animal. Os óleos naturais de origem vegetal, por exemplo o de soja, têm a estrutura $CH_2(OOCR)CH(OOCR')CH_2(OOCR'')$, em que R, R′ e R″ são hidrocarbonetos de cadeia longa com muitas duplas ligações. Uma desvantagem dessas duplas ligações é a facilidade de oxidação do óleo pelo oxigênio atmosférico e a conseqüente formação de material rançoso. A configu-

TABELA 28.5 Capacidade de adsorção química

	O_2	C_2H_2	C_2H_4	CO	H_2	CO_2	N_2
Ti, Cr, Mo, Fe	+	+	+	+	+	+	+
Ni, Co	+	+	+	+	+	+	−
Pd, Pt	+	+	+	+	+	−	−
Mn, Cu	+	+	+	+	±	−	−
Al, Au	+	+	+	+	−	−	−
Li, Na, K	+	+	−	−	−	−	−
Mg, Ag, Zn, Pb	+	−	−	−	−	−	−

+, Adsorção química forte; ±, adsorção química; −, não há adsorção química. Veja G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis*, Oxford University Press (1986) para mais informações.

ração geométrica das cadeias é responsável pela natureza líquida do óleo e em muitos casos é melhor, e às vezes necessário, ter uma gordura sólida. A hidrogenação parcial controlada do óleo, com um catalisador cuidadosamente escolhido para que provoque hidrogenação incompleta, e assim, não propicie a isomerização das cadeias (usa-se, na indústria, o níquel finamente dividido), é processo muito comum de preparação de gorduras comestíveis. O processo utilizado na indústria de gorduras vegetais apresenta dificuldades devido à variação sazonal do número de duplas ligações nos óleos.

(c) Oxidação

A oxidação catalítica também é bastante usada na indústria e no controle da poluição. Em certos casos é desejável chegar à oxidação completa (por exemplo, na preparação de ácido nítrico a partir da amônia), e em outros o desejável é a oxidação parcial. Por exemplo, a oxidação completa do propeno a dióxido de carbono e água é um desperdício, mas a oxidação parcial a propenal (acroleína, $CH_2{=}CHCHO$) é o ponto de partida de importantes processos industriais. As oxidações controladas do eteno a etanol, acetaldeído (na presença de ácido acético ou de cloro) a acetato de vinila ou cloreto de vinila, são a etapa inicial de indústrias químicas muito importantes.

Algumas reações são catalisadas por óxidos de metais do bloco *d*. A físico-química das superfícies dos óxidos é bastante complicada, como se pode apreciar na oxidação do propeno a acroleína sobre o molibdato de bismuto. O primeiro estágio do processo é a adsorção da molécula de propeno com a perda de um hidrogênio e formação de radical alila, $CH_2{=}CHCH_2$. Um átomo de O da superfície se transfere para o radical e leva à formação da acroleína (propenal, $CH_2{=}CHCHO$) e à sua dessorção. O átomo de H também escapa levando um átomo de O da superfície e produzindo H_2O, que abandona a superfície. A superfície do metal fica com vacâncias e com íons metálicos em estados de oxidação baixos. As vacâncias são atacadas por moléculas de O_2, do gás sobrejacente, que se adsorve quimicamente na forma de íons O_2^-, e reformam o catalisador. Esta seqüência de eventos, o **mecanismo de Mars van Krevelen**, envolve grandes sublevantamentos superficiais e parte do material do catalisador se fragmenta sob a ação das grandes tensões desenvolvidas.

(d) Craqueamento e reforma

Muitas moléculas orgânicas pequenas que se usam na preparação de diversas espécies de produtos provêm do petróleo. Em geral, esses pequenos blocos que constituem os polímeros e muitos produtos da indústria petroquímica são obtidos de hidrocarbonetos de cadeia longa presentes no petróleo bruto extraído das jazidas subterrâneas. A fragmentação catalítica dessas cadeias hidrocarbônicas longas é o **craqueamento**, e se faz com o auxílio de catalisadores de sílica-alumina. Estes catalisadores propiciam a formação de carbocátions instáveis, que se dissociam e se rearranjam formando isômeros muito ramificados. Estes isômeros ramificados queimam uniforme e eficientemente nos motores de combustão interna e são aproveitados na preparação de combustíveis de alta octanagem.

A **reforma** catalítica usa um catalisador de dupla função, como, por exemplo, uma dispersão de platina e alumina ácida. A platina oferece a função metálica e fomenta a desidrogenação e a hidrogenação. A alumina proporciona a função ácida e propicia a formação de carbocátions a partir dos alquenos. A seqüência de eventos da reforma catalítica mostra com bastante clareza as complicações que devem ser explicadas para que uma reação tão importante quanto esta seja compreendida e aperfeiçoada. A primeira etapa é a adsorção química do hidrocarboneto de cadeia longa na platina. Neste processo há a perda inicial de um átomo de H e depois a de outro átomo de H, com a formação de um alqueno. O alqueno migra para um sítio ácido de Brønsted, onde recebe um próton e liga-se à superfície na forma de um carbocátion. Este último pode participar de várias reações. Pode romper-se, pode isomerizar-se em forma mais ramificada ou formar anéis. Depois, a molécula adsorvida perde um próton, escapa da superfície e migra (possivelmente através do gás) como alqueno para um sítio metálico do catalisador, onde é hidrogenada. No final do processo, se tem uma rica coleção de moléculas pequenas que pode ser recolhida, fracionada e usada como matéria-prima de outros produtos.

(e) Zeólitas

Nos anos mais recentes, ampliou-se o conceito de superfície sólida com o advento de materiais microporosos, nos quais a superfície se estende profundamente no interior do sólido. As **zeólitas** são aluminossilicatos microporosos de fórmula geral $\{[M^{n+}]_{x/n}\cdot[H_2O]_m\}\{[AlO_2]_x[SiO_2]_y\}^{x-}$, onde M^{n+} representa um cátion e as moléculas de H_2O ocupam as cavidades ou poros da estrutura Al—O—Si (Fig. 28.31). Moléculas neutras pequenas como o CO_2, NH_3 e hidrocarbonetos (incluindo compostos aromáticos) também podem se adsorver nas superfícies internas. Este fato, como veremos a seguir, contribui para a atividade catalítica das zeólitas.

Algumas zeólitas, aquelas em que $M = H^+$, são ácidos muito fortes e servem como catalisadores para uma série de reações químicas de grande importância para a indústria petroquímica. Por exemplo, podemos citar a reação de desidratação do metanol produzindo gasolina e outros combustíveis:

$$xCH_3OH \xrightarrow{\text{zeólita}} (CH_2)_x + xH_2O$$

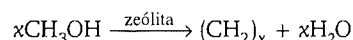
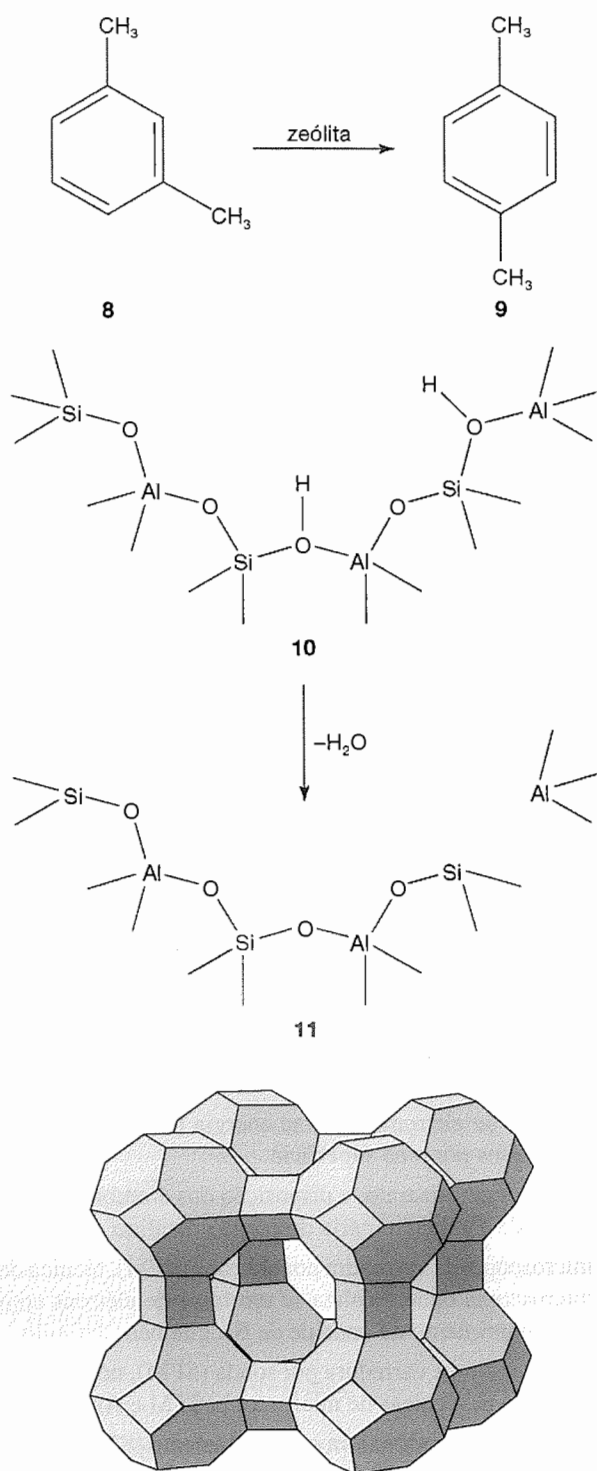



Fig. 28.31 Modelo da disposição dos átomos de Si, Al e O em uma zeólita. Cada vértice corresponde a um átomo de Al ou Si, e cada aresta corresponde à localização aproximada de um átomo de O. Observe a grande cavidade central que pode conter cátions, moléculas de água ou outras moléculas pequenas.

TABELA 28.6 Sumário de acrônimos (em língua inglesa)

AES	Espectroscopia de elétrons Auger
AFM	Microscopia de força atômica
Isoterma BET	Isoterma de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller
EELS	Espectroscopia por perda de energia de elétrons
Mecanismo ER	Mecanismo de reação de Eley-Rideal
FIM	Microscopia de ionização de campo
HREELS	Espectroscopia de alta resolução por perda de energia de elétrons
LEED	Difração de elétrons de baixa energia
Mecanismo LH	Mecanismo de reação de Langmuir-Hinshelwood
MBE	Epitaxia por feixe molecular
MBRS	Espalhamento reativo de feixe molecular
MBS	Espalhamento de feixes moleculares
RAIRS	Espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho
SAM	Microscopia de varredura de elétron Auger Monocamada auto-estruturada
SEM	Microscopia de varredura por elétrons
SERS	Espalhamento Raman superficial reforçado
SEXAFS	Espectroscopia de estrutura fina por absorção superficial de raios X
SHG	Geração de segundo harmônico
SIMS	Espectrometria de massa de íon secundário
SPM	Microscopia de varredura por sonda
SPR	Ressonância de plasmons de superfície
STM	Microscopia de varredura por tunelamento
TDS	Espectroscopia de dessorção térmica
TPD	Dessorção com temperatura programada
UHV	Técnicas de alto vácuo
UPS	Espectroscopia de fotoemissão pelo ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoemissão pelos raios X

Podemos, ainda, citar como exemplo a reação de isomerização do *m*-xileno (**8**) em *p*-xileno (**9**). Uma zeólita ácida pode atuar cataliticamente como um ácido de Brønsted (**10**), ou como um ácido de Lewis (**11**). Como no caso das enzimas, uma zeólita, com uma dada composição e estrutura, atua como um catalisador altamente seletivo para certos reagentes e produtos. Apenas moléculas de tamanhos específicos podem entrar ou sair das cavidades onde a catálise ocorre. Também é possível que as zeólitas possuam seletividade devido a sua capacidade de se ligar e de estabilizar apenas os estados de transição que se ajustem perfeitamente aos seus poros. O estudo do mecanismo da catálise em zeólitas pode ser realizado pela utilização da simulação computacional de sistemas microporosos. Estas simulações permitem estudar como as moléculas se encaixam nos poros, migram através dos canais e reagem em sítios ativos apropriados.

CONCEITOS IMPORTANTES

O crescimento e a estrutura das superfícies sólidas

- ☐ adsorção, a ligação de partículas a uma superfície
- ☐ adsorvato, a substância que é adsorvida
- ☐ adsorvente (substrato), a substância sobre a qual uma outra substância se adsorve
- ☐ dessorção, a separação de uma substância adsorvida

28.1 Crescimento das superfícies

- ☐ degrau, uma descontinuidade entre duas camadas planas
- ☐ terraço, uma região plana da superfície
- ☐ discordância, uma descontinuidade da regularidade da rede cristalina
- ☐ discordância helicoidal, um defeito no qual as células unitárias formam uma superfície helicoidal contínua em torno do início do corte
- ☐ eixo da hélice, o eixo da discordância helicoidal

28.2 Composição das superfícies

- ☐ técnicas de alto vácuo (UHV), técnicas utilizadas para se chegar a pressões menores que 10^{-7} Pa
- ☐ profundidade de escapamento, a profundidade máxima de onde provêm os elétrons emitidos
- ☐ espectroscopia de fotoemissão, espectroscopia de fotoelétrons aplicada ao estudo de superfícies
- ☐ espectrometria de massa de íon secundário (SIMS), técnica na qual uma superfície é ionizada pelo bombardeio de um certo tipo de íon, e os íons secundários que saem da superfície são analisados em um espectrômetro de massa
- ☐ espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho (RAIRS), técnica de obtenção do espectro de absorção do adsorvato no infravermelho
- ☐ espalhamento Raman superficial reforçado (SERS), forte reforço do espectro Raman do adsorvato
- ☐ espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS), técnica na qual a perda de energia de um feixe de elétrons é monitorada após eles serem refletidos pela superfície
- ☐ espectroscopia de elétrons Auger (AES), técnica espectroscópica baseada no efeito Auger
- ☐ efeito Auger, emissão de um segundo elétron depois da emissão de um primeiro elétron pelo efeito de radiação incidente de alta energia
- ☐ raio X de fluorescência, geração de fluorescência pelo efeito Auger
- ☐ microscopia de Auger de varredura (SAM), técnica de levantamento da variação espacial de uma superfície
- ☐ espectroscopia de estrutura fina por absorção superficial de raios X (SEXAFS), técnica que utiliza as oscilações da absorvância de raios X que se observam no lado de alta freqüência de uma banda de absorção de raios X
- ☐ reconstrução, modificações estruturais da superfície do substrato em resposta aos adsorvatos presentes
- ☐ difração de elétrons de baixa energia (LEED), difração de elétrons por uma superfície
- ☐ estrutura de substrato, a disposição dos átomos que corresponde à célula unitária do corpo cristalino
- ☐ microscopia de varredura por elétrons (SEM), técnica de microscopia onde focaliza-se um feixe de elétrons com um comprimento de onda de de Broglie bem definido
- ☐ microscopia de varredura por sonda (SPM), nome genérico para as técnicas de microscopia STM e AFM
- ☐ microscopia de varredura por tunelamento (STM), técnica para se estudar uma superfície com resolução em nível atômico
- ☐ microscopia de força atômica (AFM), técnica para se estudar e reorganizar uma superfície com resolução em nível atômico
- ☐ espalhamento de feixes moleculares (MBS), espalhamento pela superfície de um feixe de moléculas do adsorvato

A medida da adsorção

☐ grau de recobrimento, θ, fração de sítios de adsorção ocupados

☐ velocidade de adsorção, $d\theta/dt$, velocidade de variação do grau de recobrimento

☐ dessorção instantânea, técnica na qual uma amostra é subitamente aquecida e se acompanha a elevação de pressão, que é interpretada em termos da quantidade de adsorvato retido pela amostra

☐ gravimetria, determinação do grau de recobrimento por medidas de massa

28.3 Adsorção física e adsorção química

☐ adsorção física (fisissorção), adsorção associada à existência de interação de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente

☐ acomodação, processo de perda de energia levando à adsorção

☐ adsorção química (quimissorção), adsorção associada à formação de ligação química

28.4 Isotermas de adsorção

☐ isoterma de adsorção, uma expressão que relaciona o grau de recobrimento com pressão parcial do adsorvato

☐ isoterma de Langmuir,

$$\theta = Kp/(1 + Kp),\ K = k_a/k_d$$

☐ entalpia de adsorção isostérica, entalpia de adsorção padrão a um grau de recobrimento constante;

$$\Delta_{ad}H^{\ominus} = RT^2(\partial \ln K/\partial T)_\theta$$

☐ isoterma BET,

$$V/V_{mon} = cz/(1 - z)\{1 - (1 - c)z\},\ z = p/p^*$$

☐ isoterma de Temkin,

$$\theta = c_1 \ln(c_2 p)$$

☐ isoterma de Freundlich,

$$\theta = c_1 p^{1/c_2}$$

28.5 As velocidades dos processos nas superfícies

☐ geração de segundo harmônico (SHG), processo que gera uma radiação com o dobro da freqüência da radiação incidente (por uma camada superficial)

☐ estado precursor, estado inicial de uma molécula do adsorvato antes de formar a ligação química

☐ probabilidade de adsorção, razão entre as colisões com a superfície e as colisões que levam à adsorção;

$$s = (1 - \theta)s_0$$

☐ meia-vida de adsorção,

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k_d$$

☐ dessorção com temperatura programada (TPD), observação do surto da velocidade de dessorção quando a temperatura é elevada linearmente

☐ espectroscopia de dessorção térmica (TDS), outra denominação para a dessorção com temperatura programada

☐ microscopia de ionização de campo (FIM), técnica que retrata as características elétricas de uma superfície pela ionização dos átomos dos gases nobres

Atividade catalítica nas superfícies

☐ co-adsorção, adsorção conjunta de dois ou mais adsorvatos

28.6 Adsorção e catálise

☐ catalisador sensível à forma, sólido com poros que podem discriminar formas e tamanhos numa escala molecular

☐ mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, reação que ocorre devido a encontros entre os fragmentos moleculares adsorvidos e átomos também adsorvidos na superfície;

$$v = kK_AK_Bp_Ap_B/(1 + K_Ap_A + K_Bp_B)^2$$

☐ mecanismo de Eley-Rideal, reação na qual uma molécula da fase gasosa colide com outra molécula, já adsorvida na superfície;

$$v = kKp_Ap_B/(1 + Kp_A)$$

☐ espalhamento reativo de feixe molecular (MBRS), espalhamento reativo entre um feixe molecular e moléculas adsorvidas

☐ feixes pulsados, técnica na qual um feixe molecular é dividido em pequenos pacotes sucessivos

28.7 Exemplos de catálise

☐ mecanismo de Mars van Krevelen, mecanismo de oxidação do propeno a acroleína sobre o molibdato de bismuto

☐ craqueamento, fragmentação catalítica de cadeias hidrocarbônicas longas

☐ reforma, isomerização e modificação catalítica de cadeias hidrocarbônicas

☐ zeólita, um sólido microporoso

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Artigos de interesse geral

W. Beall Fowler, R. Phillips, and A.E. Carlsson, Point and extended defects in crystals. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **14**, 317. VCH, New York (1996).

R.W. Carr, Chemical kinetics. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **3**, 345. VCH, New York (1992).

R.R. Corderman, Auger spectroscopy. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **2**, 297. VCH, New York (1991).

J.M. Cowley, Electron diffraction. In *Encyclopedia of applied physic* (ed. G.L. Trigg), **5**, 405. VCH, New York (1993).

A.W. Czanderna, Aspects of surface science for emphasis in the physical chemistry curriculum. In *Physical chemistry: developing a dynamic curriculum* (ed. R.W. Schwenz and R.J. Moore), 43. American Chemical Society, Washington (1993).

M.K. Weldon and C.M. Friend, Probing surface reaction mechanisms using chemical and vibrational methods: alkyl oxidation and reactivity of alcohols on transition metal surfaces. *Chem. Rev.* **96**, 1391 (1996).

A.J. Gellman, Transition states for surface-catalyzed chemistry. *Acc. Chem. Res.* **33**, 19 (2000).

L. Glasser, The BET isotherm in 3D. *Educ. in Chem.* **25**, 178 (1988).

F.J. Himpsell and I. Lindau, Photoemission and photoelectron spectra. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), 13, 477. VCH, New York (1995).

B.B. Laird and A.D.J. Haymet, The crystal/liquid interface: structure and properties from computer simulation. *Chem. Rev.* **92**, 1819 (1992).

N. Mizuno and M. Misono, Heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.* **98**, 199 (1998).

S.T. Oyama and G.A. Somorjai, Homogeneous, heterogeneous, and enzymatic catalysis. *J. Chem. Educ.* **65**, 765 (1988).

G.A. Somorjai, Modern surface science and surface technologies: an introduction. *Chem. Rev.* **96**, 1223 (1996).

E. Schönherr, Crystal growth. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **4**, 335. VCH, New York (1992).

E. Shustorovich, Chemisorption theory: In search of the elephant. *Acc. Chem. Res.* **21**, 183 (1988).

J.C. Tully, Chemical dynamics at metal surfaces. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **51**, 153 (2000).

N.-F. Zhou, The availability of a simple form of Gibbs adsorption equation for mixed surfactants. *J. Chem. Educ.* **66**, 137 (1989).

Textos e fontes de dados e informações

A.W. Anderson and A. Gast, *Physical chemistry of surfaces*. Wiley, New York (1997).

G. Attard and C. Barnes, *Surfaces*. Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press (1998).

C.H. Bamford, C.F. Tipper, and R.G. Compton (ed.), *Comprehensive chemical kinetics*, Vols. 1–38. Elsevier, Amsterdam (1969–2001).

G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis: principles and applications*. Clarendon Press, Oxford (1986).

M. Boudart and G. Djéga-Mariadassou, *Kinetics of heterogeneous catalysis reactions*. Princeton University Press (1984).

M. Bowker, *The basis and applications of heterogeneous catalysis*. Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press (1998).

G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*. VCH, Weinheim (1997).

R.P.H. Gasser, *An introduction to chemisorption and catalysis by metals*. Clarendon Press, Oxford (1985).

B.C. Gates, *Catalytic chemistry*. Wiley, New York (1992).

J. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, New York (1998).

J.C. Lindon, G.E. Tranter, and J.L. Holmes (ed.), *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. Academic Press, San Diego (2000).

S.R. Logan, *Chemical kinetics*. Longman, Harlow (1996).

K.L. Mittal (ed.), *Particles on surfaces*, Vol. 3. Plenum, New York (1991).

S.R. Morrison, *The chemical physics of surfaces*. Plenum, New York (1990).

M.J. Pilling and P.W. Seakins, *Reaction kinetics*. Oxford University Press (1996).

D.F. Shriver and P.W. Atkins, *Inorganic chemistry*. Oxford University Press, Oxford, and W.H. Freeman, New York (1999).

G.A. Somorjai, *Introduction to surface chemistry and catalysis*. Wiley, New York (1994).

J.M. Thomas and W.J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. VCH, Weinheim (1996).

J. Vickerman, *Surface analysis: techniques and applications*. Wiley, New York (1997).

M.T. Weller, *Inorganic materials chemistry*. Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press (1996).

M.A. White, *Properties of materials*. Oxford University Press (1999).

A. Zangwill, *Physics at surfaces*. Cambridge University Press (1988).

V.P. Zhdanov, *Elementary physicochemical processes on solid surfaces*. Plenum, New York (1991).

EXERCÍCIOS

Questões teóricas

28.1 (a) Descreva as diferenças entre um degrau e um terraço.

28.1 (b) Descreva como um degrau e um terraço podem ser formados por discordâncias.

28.2 (a) Descreva as vantagens e as limitações de cada uma das técnicas espectroscópicas designadas pelos acrônimos listados a seguir: AES, EELS, HREELS, RAIRS, SERS, SEXAFS, SHG, UPS e XPS.

28.2 (b) Descreva as vantagens e as limitações de cada uma das técnicas espectroscópicas designadas pelos acrônimos listados a seguir: AFM, FIM, LEED, MBRS, MBS, SAM, SEM e STM.

28.3 (a) Descreva as diferenças entre as seguintes isotermas de adsorção: Langmuir, BET, Temkin e Freundlich.

28.3 (b) Descreva as características básicas dos seguintes mecanismos para reações catalisadas em superfície: Hinshelwood, Eley-Rideal e Mars van Krevelen.

28.4 (a) Explique como a atividade catalítica de uma superfície depende da intensidade da adsorção química, como mostrado na Fig. 28.30.

28.4 (b) Discuta as características físicas e químicas das zeólitas que as tornam extremamente úteis para a catálise heterogênea.

Exercícios numéricos

28.5 (a) Calcule a freqüência das colisões moleculares, por centímetro quadrado, na superfície de um vaso contendo (a) hidrogênio ou (b) propano, a 25 °C, quando a pressão for (i) 100 Pa e (ii) 0,10 μTorr.

28.5 (b) Calcule a freqüência das colisões moleculares, por centímetro quadrado, na superfície de um vaso contendo (a) nitrogênio ou (b) metano, a 25 °C, quando a pressão for de (i) 10,0 Pa e (ii) 0,150 μTorr.

28.6 (a) Que pressão tem o argônio gasoso quando a taxa de colisão dos átomos sobre uma superfície circular com o diâmetro de 1,5 mm é de $4{,}5 \times 10^{20}$ s^{-1}, a 425 K?

28.6 (b) Que pressão tem o nitrogênio gasoso quando a taxa de colisão das moléculas, sobre uma superfície circular com o diâmetro de 2,0 mm, é de $5{,}00 \times 10^{19}$ s^{-1}, a 525 K?

28.7 (a) Calcule a freqüência média das colisões dos átomos de He com um átomo de Cu na superfície formada pela exposição de um plano (100) no cobre metálico. O gás está a 80 K e sob a pressão de 35 Pa. Os cristais do cobre são cúbicos de face centrada, com a aresta da célula unitária medindo 361 pm.

28.7 (b) Calcule a freqüência média das colisões dos átomos de He com um átomo de ferro numa superfície formada pela exposição de um plano (100) no cristal de ferro. O gás está a 100 K e na pressão de 24 Pa. Os cristais de ferro são cúbicos de corpo centrado, com aresta da célula unitária medindo 145 pm.

28.8 (a) Uma monocamada de moléculas de N_2 (área efetiva de 0,165 nm^2) é adsorvida sobre a superfície de 1,00 g de catalisador de Fe e alumina, Al_2O_3, a 77 K, a temperatura de ebulição normal do nitrogênio líquido. O volume do gás dessorvido pelo aquecimento da amostra é de 2,86 cm^3 medidos a 0 °C e 760 Torr. Qual é a área superficial do catalisador?

28.8 (b) Uma monocamada de moléculas de CO (área efetiva de 0,165 nm^2) é adsorvida sobre a superfície de 1,00 g de amostra de catalisador de Fe e Al_2O_3, a 77 K, a temperatura de ebulição normal do nitrogênio líquido. O volume de gás dessorvido pelo aquecimento da amostra é de 4,25 cm^3 a 0 °C e 1,00 bar. Qual é a área superficial do catalisador?

28.9 (a) O volume do oxigênio gasoso, medido a 0 °C e 101 kPa, adsorvido em 1,00 g de amostra de sílica, a 0 °C, é de 0,284 cm^3 a 142,4 Torr e 1,430 cm^3 a 760 Torr. Qual é o valor de V_{mon}?

28.9 (b) O volume de um gás, medido a 20 °C e 1,00 bar, adsorvido numa amostra de 1,50 g de sílica, a 0 °C, é de 1,60 cm^3 a 52,4 kPa e 2,73 cm^3 a 104 kPa. Qual é o valor de V_{mon}?

28.10 (a) A entalpia da adsorção do CO sobre uma superfície é de -120 kJ mol^{-1}. A adsorção é física ou química? Estime a vida média de uma molécula de CO sobre a superfície do adsorvente, a 400 K.

28.10 (b) A entalpia da adsorção da amônia sobre o níquel é de -155 kJ mol^{-1}. Estime a vida média da molécula de NH_3 adsorvida no níquel, a 500 K.

28.11 (a) O tempo médio de permanência de um átomo de oxigênio adsorvido em uma superfície de tungstênio é de 0,36 s a 2548 K e de 3,49 s a 2362 K. Determine a energia de ativação da dessorção. Qual é o fator pré-exponencial da expressão da adsorção desses átomos fortemente adsorvidos?

28.11 (b) A adsorção química do hidrogênio no manganês é fracamente ativada. Medidas cuidadosas mostraram que a velocidade de adsorção a 1000 K é 35% mais elevada do que a 600 K. Qual é a energia de ativação da adsorção química?

28.12 (a) A adsorção de um gás é descrita pela isoterma de Langmuir com $K = 0{,}85$ kPa^{-1} a 25 °C. Calcule a pressão em que o grau de recobrimento da superfície é (a) 0,15 e (b) 0,95.

28.12 (b) A adsorção de um gás é descrita pela isoterma de Langmuir com $K = 0{,}777$ kPa^{-1} a 25 °C. Calcule a pressão em que o grau de recobrimento da superfície é (a) 0,20 e (b) 0,75.

28.13 (a) Uma certa amostra sólida adsorve 0,44 mg de CO quando a pressão do gás é de 26,0 kPa e a temperatura 300 K. A massa do gás adsorvido, quando a pressão é de 3,0 kPa e a temperatura é de 300 K, é de 0,19 mg. A adsorção é descrita pela isoterma de Langmuir. Determine, em cada pressão, o grau de recobrimento da superfície.

28.13 (b) Uma certa amostra sólida adsorve 0,63 mg de CO quando a pressão do gás é de 36,0 kPa e a temperatura é de 300 K. A massa do gás adsorvido, quando a pressão é de 4,0 kPa e a temperatura é de 300 K, é de 0,21 mg. A adsorção é descrita pela isoterma de Langmuir. Determi-

ne, em cada pressão, o grau de recobrimento da superfície.

28.14 (a) Durante que intervalo de tempo, em média, um átomo de H ficará retido numa superfície a 298 K, se a energia de ativação de dessorção for (a) 15 kJ mol^{-1} e (b) 150 kJ mol^{-1}? Considere $\tau_0 =$ 0,10 ps. Durante quanto tempo, em média, ficam adsorvidos os mesmos átomos a 1000 K?

28.14 (b) Durante quanto tempo, em média, um átomo permanecerá adsorvido numa superfície, a 400 K, se a energia de ativação de dessorção for (a) 20 kJ mol^{-1} e (b) 200 kJ mol^{-1}? Tomar $\tau_0 = 0{,}12$ ps. Durante quanto tempo, em média, ficará o mesmo átomo adsorvido a 800 K?

28.15 (a) Um sólido está em contato com um gás, a 12 kPa e 25 °C, e adsorve 2,5 mg do gás. A isoterma de adsorção é a de Langmuir. A variação de entalpia quando 1,00 mmol do gás adsorvido é dessorvido é +10,2 J. Qual a pressão de equilíbrio para a adsorção de 2,5 mg do gás, a 40 °C?

28.15 (b) Um sólido está em contato com um gás, a 8,86 kPa e 25 °C, e adsorve 4,67 mg do gás. A isoterma de adsorção é a de Langmuir. A variação de entalpia quando 1,00 mmol do gás adsorvido é dessorvido é +12,2 J. Qual a pressão de equilíbrio para a adsorção da mesma massa do gás, a 45 °C?

28.16 (a) O iodeto de hidrogênio é fortemente adsorvido no ouro mas fracamente adsorvido na platina. Admita que a adsorção siga a isoterma de Langmuir e determine a ordem da reação de decomposição do HI sobre a superfície de cada metal.

28.16 (b) Imaginemos que o ozônio seja adsorvido sobre uma certa superfície de acordo com a isoterma de Langmuir. Como se poderia usar a dependência entre a pressão e o grau de recobrimento para distinguir entre a adsorção (a) sem dissociação e (b) com dissociação em $O + O_2$ e (c) com dissociação em O + O + O?

28.17 (a) O nitrogênio gasoso é adsorvido pelo carvão na razão de 0,921 $cm^3\,g^{-1}$, a 490 kPa e 190 K. A 250 K, a mesma razão de adsorção só é atingida na pressão de 3,2 MPa. Qual a entalpia de adsorção do nitrogênio no carvão?

28.17 (b) O nitrogênio gasoso é adsorvido numa certa superfície na razão de 1,242 $cm^3\,g^{-1}$ a 350 kPa e 180 K. A 240 K a mesma razão de adsorção só é atingida quando a pressão é de 1,02 MPa. Qual a entalpia de adsorção do nitrogênio na superfície?

28.18 (a) Numa experiência de adsorção do oxigênio sobre o tungstênio, verifica-se que o volume dessorvido de oxigênio, em 27 min e a 1856 K, é igual ao volume dessorvido em 2,0 min e a 1978 K. Qual a energia de ativação de dessorção? Durante quanto tempo será dessorvido o mesmo volume (a) a 298 K e (b) a 3000 K?

28.18 (b) Numa experiência de adsorção do eteno sobre o ferro, verifica-se que o volume de gás dessorvido, em 1856 s e a 873 K, é igual ao volume dessorvido em 8,44 s e a 1012 K. Qual a energia de ativação de dessorção? Em que tempo o volume mencionado de eteno será dessorvido (a) a 298 K e (b) a 1500 K?

PROBLEMAS†

Problemas numéricos

28.1 Em um estudo das propriedades catalíticas de uma superfície de titânio foi necessário manter a superfície livre de impurezas. Calcule a freqüência de colisões de moléculas de O_2, por centímetro quadrado de superfície, a 300 K e (a) 100 kPa, (b) 1,00 Pa. Determine o número de colisões por segundo realizadas com um dado átomo desta superfície. Deve-se ressaltar a necessidade de se trabalhar com pressões diminutas (muito menores do que 1 Pa) para se estudar as propriedades de uma superfície sem contaminação. Utilize 291pm como a distância entre os vizinhos mais próximos.

28.2 O níquel cristaliza numa rede cúbica de face centrada cuja célula unitária tem 352 pm de aresta. Quantos átomos de níquel, por centímetro quadrado, ficam expostos numa superfície formada pelos planos (a) (100), (b) (110) e (c) (111)? Calcule a freqüência das colisões moleculares por átomo superficial num vaso com (a) hidrogênio, (b) propano, a 25 °C, quando a pressão é (i) 100 Pa e (ii) 0,10 μTorr.

28.3 Os dados abaixo são os da adsorção química do hidrogênio sobre o cobre em pó, a 25 °C. Verifique que eles se ajustam a uma isoterma de Langmuir nos recobrimentos baixos. Estime *K* para o equilíbrio da adsorção e o volume adsorvido correspondente ao recobrimento completo.

† Os problemas com o símbolo ‡ foram propostos por Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady.

p/Pa	25	129	253	540	1000	1593
V/cm^3	0,042	0,163	0,221	0,321	0,411	0,471

28.4 Na tabela seguinte aparecem os dados da adsorção da amônia sobre o fluoreto de bário. Verifique se eles seguem a isoterma BET e estime os valores de c e de V_{mon}.

(a) $\theta = 0$ °C, $p^* = 429{,}6$ kPa:

p/kPa	14,0	37,6	65,6	79,2	82,7	100,7	106,4
V/cm^3	11,1	13,5	14,9	16,0	15,5	17,3	16,5

(b) $\theta = 18{,}6$ °C, $p^* = 819{,}7$ kPa:

p/kPa	5,3	8,4	14,4	29,2	62,1	74,0	80,1	102,0
V/cm^3	9,2	9,8	10,3	11,3	12,9	13,1	13,4	14,1

28.5 Os seguintes dados foram obtidos para a adsorção do H_2 na superfície de uma amostra de 1,00 g de cobre, a 0 °C. 0 volume do H_2 está medido nas CNTP (0 °C e 1 atm).

p/atm	0,050	0,100	0,150	0,200	0,250
V/mL	1,22	1,33	1,31	1,36	1,40

Determine o volume de H_2 necessário para formar uma monocamada sobre a superfície da amostra e estime a área superficial desta amostra. A densidade do hidrogênio líquido é de 0,708 g cm^{-3}.

28.6 É comum que a adsorção de solutos em fase líquida por um adsorvente sólido seja do tipo Freundlich. Verifique a adequação desta isoterma aos seguintes dados da adsorção do ácido acético sobre o carvão, a 25 °C, e estime os valores dos parâmetros c_1 e c_2.

[ácido]/(mol L^{-1})	0,05	0,10	0,50	1,0	1,5
w_a/g	0,04	0,06	0,12	0,16	0,19

Nesta tabela, w_a é a massa adsorvida por unidade de massa do carvão.

28.7 Em algumas reações catalisadas, os produtos podem ser adsorvidos mais fortemente do que o gás reagente. Este é o caso, por exemplo, da decomposição catalítica da amônia sobre a platina a 1000 °C. Como primeiro passo para examinar a cinética deste tipo de processo, mostre que a velocidade de decomposição da amônia segue a equação

$$\frac{dp_{NH_3}}{dt} = -k_c \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}}$$

no limite de uma adsorção muito forte do hidrogênio. Principie a demonstração mostrando que, quando um gás J se adsorve muito fortemente, e tem a pressão p_J, a fração de sítios de adsorção não ocupados é dada aproximadamente por $1/Kp_J$. Resolva a equação da cinética da decomposição catalítica do NH_3 sobre a platina e mostre que o gráfico de $F(t) = (1/t)\ln(p/p_0)$ contra $G(t) = (p - p_0)/t$, em que p é a pressão da amônia, é uma linha reta a partir da qual se pode estimar k_c. Verifique a lei da cinética com os dados seguintes e estime numericamente o k_c da reação.

t/s	0	30	60	100	160	200	250
p/kPa	13,3	11,7	11,2	10,7	10,3	9,9	9,6

28.8‡ N.E. Shafer e R.N. Zare, num artigo intitulado "Through a beer glass darkly" (*Phys. Today*, **44**, 48 (1991)) descrevem como os raios das bolhas que sobem do fundo de uma garrafa de cerveja aumentam de tamanho à medida que se aproximam da superfície. A razão do crescimento é a pressão parcial do CO_2 na cerveja, logo depois de abrir-se a garrafa, ser maior do que a pressão do CO_2 na bolha. Admitindo que a diferença de pressão seja aproximadamente constante, a variação do número, N, de moléculas de CO_2 na bolha é proporcional à área superficial da bolha, isto é, $dN/dt = 4\pi r^2 g$, em que g é constante e r o raio variável da bolha. (a) Com a lei dos gases perfeitos, mostre que o raio da bolha aumenta linearmente com o tempo de acordo com $r = r_0 + \nu t$, sendo r_0 o raio inicial e ν a taxa de crescimento do raio. Achar a expressão de ν. (b) Shafer e Zare observaram que a velocidade e a distância entre as bolhas que escapam do fundo da garrafa aumentam com a altura. Os dados que obtiveram, com as incertezas de medida, são os seguintes:

Tempo/s	Raio, r/cm	Altura, z/cm
0,00	0,017 ± 0,004	0,0 ± 0,2
0,54 ± 0,04	0,020	1,2
1,08	0,026	3,4
2,16	0,025	5,2
2,70	0,030	9,6
3,24	0,031	12,4
3,78	0,034	15,6

Verifique se os dados ajustam-se à equação mencionada. Pelo ajuste, estime ν e g. Encontre uma relação empírica entre a altura e o tempo e entre a diferença de altura e o tempo.

28.9‡ A. Akgerman e M. Zardkoohi (*J. Chem. Eng. Data* **41**, 185 (1996)) investigaram a adsorção, pela moinha de carvão, de fenol dissolvido em água a 20 °C. Ajustaram os dados da investigação a uma

isoterma de Freundlich, $C_{ads} = Kc_{sol}^{1/n}$, em que c_{ads} é a concentração do fenol adsorvido e c_{sol} a concentração do fenol na solução aquosa. Entre os dados publicados figuram os seguintes:

c_{sol}/(mg g^{-1})	8,26	15,65	25,43	31,74	40,00
c_{ads}/(mg g^{-1})	4,4	19,2	35,2	52,0	67,2

Determine as constantes K e n. Que outras informações seriam necessárias para exprimir os dados em termos do grau de recobrimento, θ?

28.10‡ Examinou-se a adsorção do íon hexacianoferrato(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$ em solução aquosa, sobre gama alumina, γ-Al_2O_3 (C. Huang e W.P. Cheng, *J. Colloid Interface Sci.* **188**, 270 (1997)). Admitiu-se uma isoterma de Langmuir modificada, com os seguintes valores de K em pH = 6,5:

T/K	283	298	308	318
$10^{-11}K$	2,642	2,078	1,286	1,085

Determine a entalpia de adsorção isostérica, $\Delta_{ads}H^{\ominus}$ neste pH. Também foi publicado o valor $\Delta_{ads}H^{\ominus} = +146$ J mol^{-1} K^{-1} nas condições mencionadas. Determine $\Delta_{ads}G^{\ominus}$

28.11‡ M.-G. Olivier e R. Jadot (*J. Chem. Eng. Data* **42**, 230 (1997)) estudaram a adsorção do butano em sílica gel. Os dados que obtiveram foram os seguintes (a adsorção está em moles do butano por quilograma de sílica gel) a 303 K:

p/kPa	31,00	38,22	53,03	76,38	101,97
n/(mol kg^{-1})	1,00	1,17	1,54	2,04	2,49
p/kPa	130,47	165,06	182,41	205,75	219,91
n/(mol kg^{-1})	2,90	3,22	3,30	3,35	3,36

Ajuste uma isoterma de Langmuir, determine o valor de n que corresponde ao recobrimento completo do adsorvente e estime a constante K.

28.12‡ Os seguintes dados foram obtidos para a adsorção, s, da acetona (propanona) em solução aquosa, sobre o carvão, com a concentração molar c no equilíbrio, a 18 °C.

c/(mmol L^{-1})	15,0	23,0	42,0	84,0	165	390	800
s/(mmol acetona/g carvão)	0,60	0,75	1,05	1,50	2,15	3,50	5,10

Verifique que isoterma, a de Langmuir ou a de Freundlich ou a de Temkin, ajusta-se mais exatamente aos dados.

28.13‡ Uma série de experimentos foi realizada para se determinar a adsorção do azul de metileno em carvão ativado (J. H. Potgieter, *J. Chem. Educ.* **68**, 349 (1991)). Foram utilizados 100,0 mL de uma solução de concentração 25,0 mg L^{-1} de azul de metileno. As seguintes quantidades de carvão ativado foram colocadas na solução: m/mg = 1,5, 10, 12,5, 25, 30 e 100. As concentrações das soluções de azul de metileno, após o equilíbrio, foram, respectivamente: c/(mg L^{-1}) = 19,9, 10,8, 4,2, 3,5, 1,0, 0,70 e 0,20. Escreva as expressões das isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich, sob uma forma adequada para o caso de adsorção de um soluto em solução. As equações devem utilizar a concentração da solução, c, e a fração ponderal adsorvida, x (onde x é dado pela massa do soluto adsorvido dividida pela massa do adsorvente). Ajuste as isotermas por meio de uma regressão linear e avalie cada ajuste. Utilize parâmetros estatísticos de ajuste para determinar qual das isotermas melhor representa os dados experimentais. Comente os resultados obtidos. Além da expressão linear apresentada na Seção 28.4, escreva uma expressão para a isoterma de Langmuir em uma forma adequada que permita uma dependência linear entre x^{-1} e c^{-1}. Faça a regressão linear desta última expressão. Os parâmetros estatísticos de ajuste devem incluir o coeficiente de correlação, o desvio padrão ou coeficiente de variação, o desvio padrão do coeficiente linear e o desvio padrão do coeficiente angular. Determine o valor máximo da fração ponderal, $x_{máx}$, para essa amostra de carvão ativado e use este valor para determinar a área superficial específica do adsorvente. O modelo da molécula de azul de metileno está apresentado em escala na Fig. 28.32. Use esta estrutura para estimar a área ocupada pelo cátion.

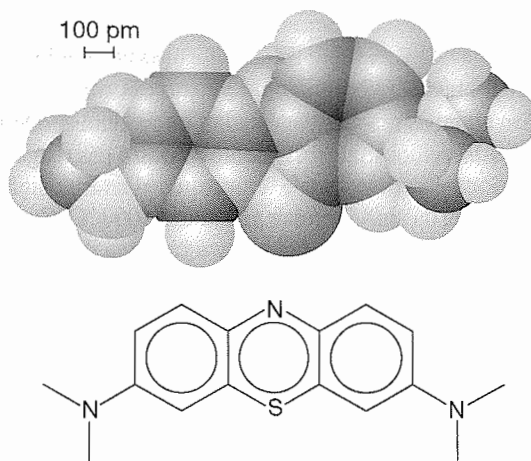



Fig. 28.32

28.14 Embora a interação atrativa de van der Waals entre moléculas isoladas varie com R^{-6}, a interação de uma molécula com um sólido (isto é, com uma coleção homogênea de moléculas) varia com R^{-3}, sendo R a distância vertical à superfície do sólido. Demonstre esta afirmação. Calcule a energia de interação de um átomo de Ar e a superfície do argônio sólido com base no potencial (6,12) de Lennard-Jones. Estime a distância de equilíbrio do átomo sobre a superfície.

Problemas teóricos

28.15 Com a isoterma de adsorção de Gibbs (uma outra denominação da Eq. 22.54), mostre que a relação entre o volume de gás adsorvido por unidade de área do sólido, V_a/σ, e a pressão do gás é dada por $V_a = (-\sigma/RT)(d\mu/d \ln p)$, em que μ é o potencial químico do gás adsorvido.

28.16 Se a dependência entre o potencial químico do gás adsorvido e a medida do recobrimento da superfície for conhecida, a isoterma de adsorção de Gibbs, Eq. 22.54, pode ser integrada para dar a relação entre V_a e p, como em qualquer outra isoterma. Imaginemos, por exemplo, que a variação do potencial químico de um gás adsorvido tenha a forma $d\mu = -c_2(RT/\sigma)dV_a$, onde c_2 é uma constante de proporcionalidade. Mostre que a isoterma de Gibbs leva à de Freundlich, neste caso.

28.17 Podemos então completar o raciocínio e retornar à isoterma de Langmuir. Encontre a forma de $d\mu$ que, na isoterma de adsorção de Gibbs, leva à isoterma de Langmuir.

Aplicações: à engenharia química e às ciências ambientais

28.18 No projeto de uma planta química pretende-se usar um catalisador, conhecido como CR-1, visando à fluoração do butadieno. Numa investigação preliminar, determinou-se a forma da isoterma de adsorção medindo-se o volume de butadieno adsorvido por grama de CR-1, a 15 °C, em função da pressão. A isoterma de Langmuir é apropriada nessa faixa de pressão?

p/kPa	13,3	26,7	40,0	53,3	66,7	80,0
V/cm^3	17,9	33,0	47,0	60,8	75,3	91,3

Verifique se a isoterma BET ajusta-se melhor aos dados. A 15 °C, tem-se p^*(butadieno) = 200 kPa. Estimar V_{mon} e c.

28.19‡ Na investigação de conversores catalíticos eficientes para automóveis, C.E. Wartnaby, A. Stuck, Y.Y. Yeo e D.A. King, (*J. Phys. Chem.* **100**, 12483 (1996)) mediram a entalpia de adsorção do CO, do NO e do O_2 sobre superfícies 110 de platina, inicialmente muito limpas. A entalpia de adsorção, $\Delta_{ads}H^{\ominus}$, do NO que encontraram foi de -160 kJ mol^{-1}. De quanto o NO está mais fortemente adsorvido a 500 °C do que a 400 °C?

28.20‡ A remoção de compostos orgânicos voláteis (sigla em inglês VOCs) dos gases de descarga de motores é importante processo na engenharia ambiental. O carvão ativado foi, durante muito tempo, usado como adsorvente, mas o vapor de água no gás reduz a sua eficiência. M.-S. Chou e J.-H. Chiou (*J. Envir. Engrg. ASCE* **123**, 437 (1997)) estudaram o efeito do teor de umidade sobre a capacidade de adsorção do hexano e do cicloexano em correntes de ar pelo carvão ativado granulado (sigla em inglês GAC). Pelos dados das medidas em correntes secas, que aparecem na tabela a seguir, concluíram que a adsorção pelo GAC é do tipo de Langmuir com a forma $q_{VOC,RH=0} = abc_{VOC}/(1 + bc_{VOC})$, em que $q_{VOC} = m_{VOC}/m_{GAC}$. RH é a umidade relativa, a é a capacidade máxima de adsorção, b é o parâmetro de afinidade e c é a concentração em partes por milhão (ppm). A tabela a seguir fornece valores de $q_{VOC,RH=0}$ para o cicloexano:

c/ppm	33,6°C	41,5°C	57,4°C	76,4°C	99°C
200	0,080	0,069	0,052	0,042	0,027
500	0,093	0,083	0,072	0,056	0,042
1000	0,101	0,088	0,076	0,063	0,045
2000	0,105	0,092	0,083	0,068	0,052
3000	0,112	0,102	0,087	0,072	0,058

(a) Com uma regressão linear de $1/q_{VOC,RH=0}$ contra $1/c_{VOC}$, verifique a exatidão do ajuste e determine os valores de a e de b. (b) Os parâmetros a e b estão relacionados com a entalpia de adsorção $\Delta_{ads}H$ e com a diferença entre as energias de ativação da adsorção e da dessorção, Δ_bH, das moléculas do VOC, mediante equações do tipo da de Arrhenius: $a = k_a\exp(-\Delta_{ads}H/RT)$ e $b = k_b \exp(-\Delta_bH/RT)$. Verifique a exatidão do ajuste dos dados a estas equações e estime o valor de k_a, k_b, $\Delta_{ads}H$ e Δ_bH. (c) Que interpretação se pode dar para k_a e k_b?

28.21‡ M.-S. Chou e J.-H. Chiou (*J. Envir. Engrg., ASCE* **123**, 437 (1997)) estudaram o efeito do teor de umidade sobre a capacidade de adsorção dos compostos orgânicos voláteis (VOCs), hexano normal e cicloexano, no carvão ativado granulado (GAC, Norit PK 1-3), em correntes de ar. A tabela a seguir mostra as capacidades de adsorção ($q_{água} = m_{água}/m_{GAC}$)

da água no GAC, em correntes de ar úmido, em função da umidade relativa (RH) na ausência de compostos orgânicos voláteis, a 41,5 °C.

RH	0,00	0,26	0,49	0,57	0,80	1,00
$q_{água}$	0,00	0,026	0,072	0,091	0,161	0,229

Os autores concluíram que os dados na temperatura mencionada e também em outras temperaturas seguem uma isoterma de Freundlich, $q_{água} = k(RH)^{1/n}$. (a) Verifique esta hipótese com os dados mencionados acima e estime as constantes k e n. (b) Por que os compostos orgânicos voláteis obedecem a uma isoterma de Langmuir e a água a de Freundlich? (c) Quando o vapor de água e o cicloexano estão presentes na corrente de ar, os valores da tabela seguinte foram determinados com a razão $r_{VOC} = q_{VOC}/q_{VOC, RH=0}$ variável, a 41,5 °C.

RH	0,00	0,10	0,25	0,40	0,53	0,76	0,81
r_{VOC}	1,00	0,98	0,91	0,84	0,79	0,67	0,61

Os autores propõem que estes dados se ajustem à equação $r_{VOC} = 1 - q_{água}$. Verifique a hipótese proposta e determine os valores de k e n. Compare os valores achados com os correspondentes à água pura, da parte (b). Sugira razões para a diferença observada.

28.22‡ O vazamento de derivados do petróleo dos tanques de depósitos subterrâneos é grave ameaça à pureza das águas dos lençóis freáticos. O benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos (compostos BTEX) são os mais temíveis em virtude da capacidade de provocarem problemas à saúde, mesmo em concentrações muito baixas. D.S. Kershaw, B.C. Kulik e S. Pamukcu (*J. Geotech. et Geoenvir. Engrg.* **123**, 324 (1997)) estudaram a capacidade da borracha de pneumáticos pulverizada sorver (adsorver e absorver) o benzeno e o *o*-xileno. Embora a sorção envolva mais do que interações superficiais, é comum que os dados correspondentes se ajustem a uma isoterma de adsorção. Nesse estudo, os autores verificaram o ajuste dos dados à isoterma linear ($q = Kc_{eq}$), à isoterma de Freundlich ($q = K_F c_{eq}^{1/n}$) e à isoterma de Langmuir (q 5 $K_L M c_{eq}/(1 + K_L c_{eq})$), onde q é a massa do solvente sorvida por grama de borracha pulverizada (em miligramas por grama), K e M são constantes empíricas, c_{eq} é a concentração (em miligramas por litro) do contaminante em equilíbrio com o sorvente. (a) Determine as unidades das constantes empíricas. (b) Determine a isoterma que se ajusta mais adequadamente aos dados da sorção do benzeno pela borracha pulverizada.

$c_{eq}/(mg\ L^{-1})$	97,10	36,10	10,40	6,51	6,21	2,48
$q/(mg\ g^{-1})$	7,13	4,60	1,80	1,10	0,55	0,31

(c) Compare a eficiência da sorção na borracha pulverizada com a eficiência da adsorção no carvão ativado granulado que, no caso do benzeno, segue a isoterma de Freundlich na forma q = $1{,}0\,c_{eq}^{1,6}$ com o coeficiente de determinação $R^2 = 0{,}94$.

Capítulo 29

Dinâmica da Transferência de Elétrons

Neste capítulo final vamos examinar um outro exemplo de mudança química, provocada pela transferência de elétrons. A abordagem deste tópico é inspirada na teoria do complexo ativado e aproveita-se da linguagem da mecânica quântica e da termodinâmica. Inicialmente descreveremos sistemas homogêneos e veremos que a velocidade de transferência dos elétrons depende da distância entre o doador e o aceitador, da energia de Gibbs padrão de reação e da energia associada ao rearranjo molecular que acompanha a transferência de carga. Em seguida, construiremos um modelo para sistemas heterogêneos, com ênfase especial na descrição dos processos na interface solução-eletrodo. Com este modelo, deduziremos uma expressão para a relação entre a densidade de corrente no eletrodo e a sobretensão (a diferença de potencial elétrico do eletrodo quando a corrente está fluindo e quando a corrente é nula). A variação da corrente com a sobretensão pode ser utilizada para se inferirem detalhes do mecanismo responsável pelo processo redox que ocorre no eletrodo. Finalmente, analisaremos a cinética das reações responsáveis pela produção de energia em pilhas a combustível e pela corrosão.

O problema cinético a ser tratado neste capítulo é a velocidade com a qual espécies passíveis de redução ou de oxidação — em resumo, **espécies eletroativas** — podem doar ou aceitar elétrons. Veremos que existem muitos fatores controlando a velocidade dos processos de transferência de elétrons, mesmo em processos simples e que não envolvam a formação ou quebra de ligações.

O conhecimento detalhado dos fatores que determinam a velocidade de transferência dos elétrons conduz a um entendimento melhor sobre a produção de energia em células biológicas e em baterias, bem como sobre a condução eletrônica em metais, em semicondutores e em dispositivos de dimensões nanométricas. Realmente, as conseqüências econômicas das reações de transferência de elétrons são quase incalculáveis. A maioria dos métodos modernos de geração de eletricidade é ineficiente, e o desenvolvimento das pilhas a combustível pode revolucionar a produção e o emprego de energia elétrica. Nos dias de hoje, geramos energia de forma ineficiente para produzir bens que se deterioram espontaneamente pela corrosão. Cada etapa deste processo de desperdício e ineficiência poderá ser evitada se for maior a nossa compreensão sobre os processos eletroquímicos. Da mesma forma, as técnicas de eletrossíntese orgânica e inorgânica, com as quais se conduzem processos industriais em que um componente ativo é um eletrodo, depen-

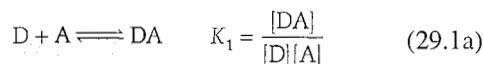
dem do conhecimento mais profundo dos fatores que afetam a cinética dos processos de transferência de elétrons.

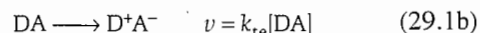
Em sistemas homogêneos, como em soluções, a transferência de elétrons ocorre depois que o doador e o aceitador de elétrons formam um complexo. Veremos que a energia de Gibbs de ativação depende da energia de Gibbs padrão da reação e da energia associada ao rearranjo molecular, no solvente e nas espécies eletroativas que acompanham a transferência de carga. A velocidade de transferência de elétrons também depende da distância entre o doador e o aceitador de elétrons. Esta dependência em relação à distância é facilmente observada em sistemas biológicos, onde as proteínas fixam as posições dos co-fatores eletroativos. Em sistemas heterogêneos, as velocidades dos processos que ocorrem na interface entre as fases, como as que ocorrem na interface de um eletrodo imerso em uma solução iônica, são muito importantes. Uma medida desta velocidade é a **densidade de corrente**, j, o fluxo de carga através de uma região (a corrente elétrica dividida pela área da região). Vamos discutir as propriedades e circunstâncias que controlam a densidade de corrente.

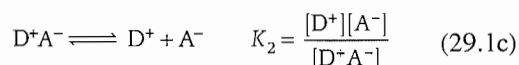
TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS EM SISTEMAS HOMOGÊNEOS

Começamos examinando os fatores que governam a velocidade de transferência de elétrons em sistemas homogêneos. Entretanto, muitas das idéias desenvolvidas nesta seção também se aplicam aos sistemas heterogêneos que serão discutidos mais adiante neste capítulo.

Considere a transferência de elétrons de uma espécie doadora D para uma espécie aceitadora A, ambas em solução. Inicialmente, as espécies D e A devem se difundir pela solução e colidir para formar o complexo DA. Neste complexo, o doador e o aceitador devem estar separados por uma distância comparável a r, a distância entre as extremidades de cada espécie. Admitimos haver um pré-equilíbrio entre D, A e DA:

$$D + A \rightleftharpoons DA \qquad K_1 = \frac{[DA]}{[D][A]} \qquad (29.1a)$$

A seguir, ocorre a transferência de elétrons em DA, levando a D^+A^-:

$$DA \longrightarrow D^+A^- \qquad v = k_{te}[DA] \qquad (29.1b)$$

O complexo D^+A^- se rompe e os íons se difundem pela solução:

$$D^+A^- \rightleftharpoons D^+ + A^- \qquad K_2 = \frac{[D^+][A^-]}{[D^+A^-]} \qquad (29.1c)$$

O foco da discussão a seguir é no processo de transferência de elétrons de primeira ordem $DA \rightarrow D^+A^-$. A partir da teoria do complexo ativado (Seção 27.4), segue que

$$k_{te} = \kappa \nu e^{-\Delta^{\ddagger}G/RT} \qquad (29.2)$$

onde κ é o coeficiente de transmissão, ν é a freqüência vibracional com que o complexo ativado se aproxima do estado de transição e $\Delta^{\ddagger}G$ é a energia de Gibbs de ativação. Nossa tarefa inicial é obter expressões teóricas para $\kappa\nu$ e $\Delta^{\ddagger}G$ utilizando a descrição matemática do movimento dos elétrons e dos núcleos.

29.1 TEORIA DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS

Nossa discussão está baseada em dois aspectos fundamentais da teoria:[1]

1 Elétrons são transferidos por tunelamento através de uma barreira de potencial, cuja altura é parcialmente fixada pela energia de ionização dos complexos DA e D^+A^-. O tunelamento dos elétrons influencia o valor de $\kappa\nu$.

2 O complexo DA e as moléculas do solvente, que o envolvem, sofrem rearranjos estruturais antes da transferência de elétrons. A energia associada a estes rearranjos e a energia de Gibbs padrão da reação determinam o valor de $\Delta^{\ddagger}G$.

(a) Tunelamento de elétrons

Vimos na Seção 17.1 que, segundo o princípio de Franck-Condon, as transições eletrônicas são tão rápidas que elas podem ser consideradas como ocorrendo com os núcleos estacionários. Este princípio também se aplica a um processo de transferência onde um elétron migra de uma superfície de energia, que representa a dependência da energia da espécie DA com sua geometria, para uma outra, que representa a energia de D^+A^-. Podemos representar as superfícies de energia potencial (e as energia de Gibbs) dos dois com-plexos (o complexo reagente DA e o complexo produto D^+A^-)

[1] O desenvolvimento da teoria moderna de transferência de elétrons começou com os trabalhos independentes de R. A. Marcus, N. S. Hush, V. G. Levich e R. R. Dogonadze, entre 1956 e 1959. Marcus recebeu o prêmio Nobel de Química em 1992 por sua importante contribuição nesta área.

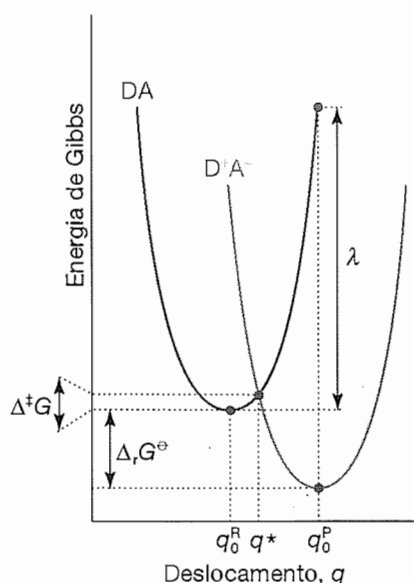



Fig. 29.1 As superfícies de energia de Gibbs dos complexos DA e D^+A^- envolvidos no processo de transferência de elétrons são representadas por parábolas características de osciladores harmônicos. A coordenada de deslocamento q corresponde às geometrias que se alteram no sistema. Os gráficos também indicam a energia de Gibbs de ativação, $\Delta^{\ddagger}G$, a energia de Gibbs padrão de reação, $\Delta_rG^{\ominus}$ e a energia de reorganização, λ (discutida na Seção 29.1b).

pelas parábolas características de osciladores harmônicos, com a coordenada de deslocamento correspondendo às geometrias que se modificam (Fig. 29.1). Esta coordenada representa um modo coletivo que engloba o doador, o aceitador e o solvente.

Segundo o princípio de Franck-Condon, os núcleos não têm tempo de se mover quando o sistema passa da superfície do reagente para a do produto devido à transferência de um elétron. Portanto, a transferência de elétrons só pode ocorrer depois que as flutuações térmicas levem a geometria de DA em q^* na Fig. 29.1, que é o valor da coordenada nuclear correspondente à interseção das duas parábolas.

O fator $\kappa\nu$ é uma medida da probabilidade da conversão do sistema de reagentes (DA) a produtos (D^+A^-), em q^*, pela transferência de elétrons no complexo DA termicamente excitado. Para entendermos o processo, precisamos analisar o efeito do rearranjo das coordenadas nucleares nos níveis de energia eletrônica de DA e D^+A^- numa distância r entre D e A (Fig. 29.2). Inicialmente, o elétron a ser transferido ocupa o HOMO de D e a energia global de DA é menor que a de D^+A^- (Fig. 29.2a). À medida que o núcleos se rearranjam numa configuração representada por q^* na Fig. 29.2, o nível eletrônico ocupado de maior energia de DA e o desocupado de menor energia de D^+A^- ficam degenerados, tornando energeticamente viável a transferência do elétron (Fig. 29.2b). Numa faixa de distâncias r razoavelmente pequenas, o mecanismo principal de transferência eletrônica é o *tunelamento* através da barreira de potencial ilustrada na Fig. 29.2. A altura da barreira aumenta com as energias de ionização dos complexos DA e de D^+A^-. Após o deslocamento de um elétron do HOMO de D para o LUMO de A, o sistema relaxa para uma configuração representada por q_0^P na Fig. 29.2. Como mostrado na Fig. 29.2c, a energia de D^+A^- é agora menor que a de DA, refletindo a tendência termodinâmica de A em se manter reduzido e a de D em se manter oxidado.

O tunelamento responsável pela transferência eletrônica é semelhante ao descrito na Seção 12.3 exceto que, neste caso, o elétron tunela de um nível eletrônico de D, com função de onda ψ_D, para um nível eletrônico de A, com função de onda ψ_A. Vimos na Seção 12.3 que a velocidade de uma transição eletrônica de um nível descrito por uma função de onda ψ_D para um descrito por ψ_A é proporcional ao quadrado do elemento de matriz $\langle H_{DA}\rangle = \langle\psi_A|H_{DA}|\psi_D\rangle$, onde H_{DA} é o hamiltoniano que descreve o acoplamento das funções de onda eletrônicas. Em casos onde este acoplamento é fraco, podemos escrever

$$\langle H_{DA}\rangle^2 = \langle H_{DA}^{\circ}\rangle^2 e^{-\beta r} \qquad (29.3)$$

onde r é a distância entre as extremidades de D e A, β é um parâmetro que mede o quão sensível é o elemento de matriz à distância e $\langle H^{\circ}_{DA}\rangle$ é o valor do elemento de matriz de acoplamento eletrônico quando D e A estão em contato ($r = 0$). A dependência exponencial na Eq. 29.3 é a mesma que a do decaimento exponencial na probabilidade de transmissão através de uma barreira de energia potencial, como descrita na Seção 12.3.

(b) A energia de Gibbs de ativação

Mostramos na *Justificativa* a seguir que a energia de Gibbs de ativação é

$$\Delta^{\ddagger}G = \frac{(\Delta_rG^{\ominus} + \lambda)^2}{4\lambda} \qquad (29.4)$$

onde $\Delta_rG^{\ominus}$ é a energia de Gibbs padrão de reação para o processo de transferência de elétrons $DA \rightarrow D^+A^-$ e λ é a **energia de reorganização**, a variação de energia associada aos rearranjos moleculares que devem ocorrer de forma que DA possa se converter à geometria de equilíbrio de D^+A^-. Esses rearranjos incluem a reorientação relativa das moléculas de D e de A em DA e das moléculas do solvente que envolvem DA. A Eq. 29.4 mostra que $\Delta^{\ddagger}G = 0$. Isto implica em a reação não ser desacelerada por uma barreira de ativação quando $\Delta_rG^{\ominus} = -\lambda$, o que corresponde ao cancelamento do termo associado à energia de reorganização pela energia de Gibbs padrão da reação.

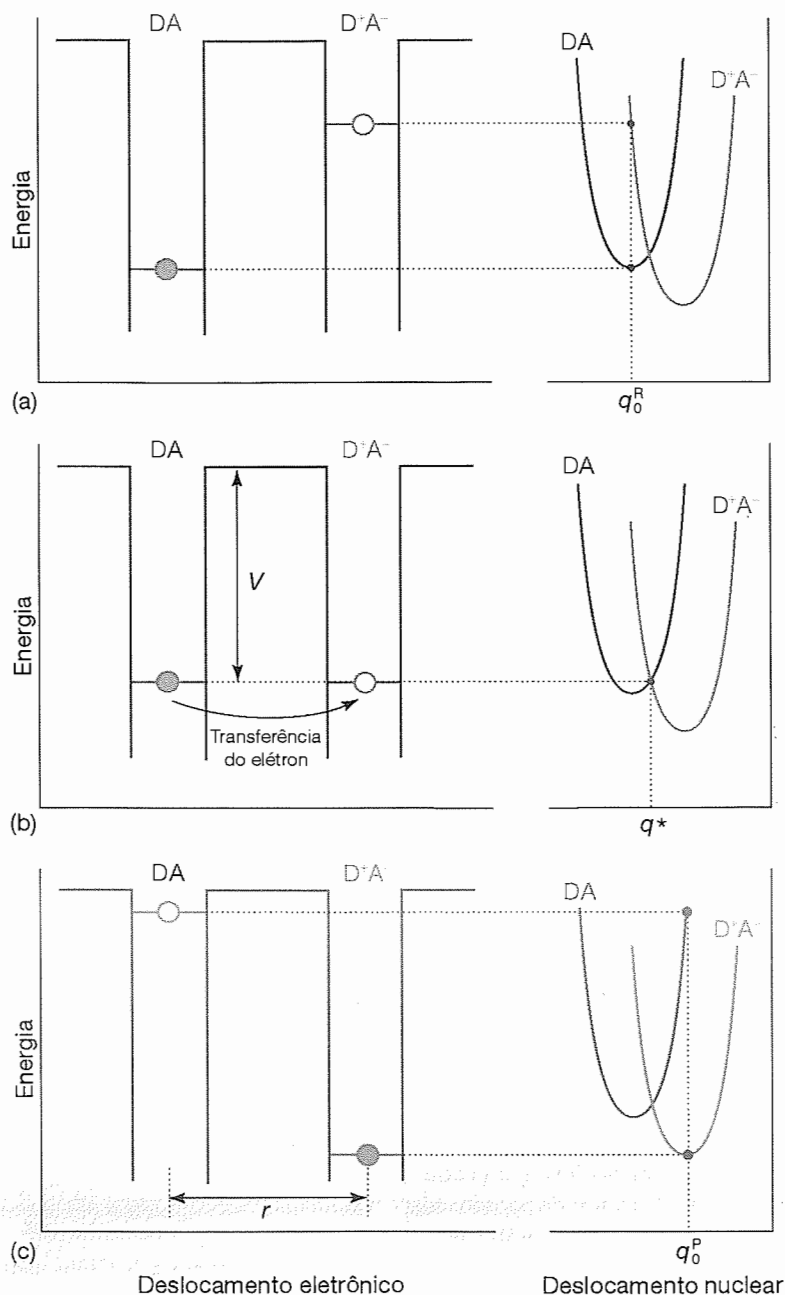



Fig. 29.2 Correspondência entre os níveis de energia eletrônica (à esquerda) e os níveis de energia nuclear (à direita) para os complexos DA e D^+A^- envolvidos num processo de transferência de elétrons. (a) Na configuração nuclear representada por q_0^R, o elétron a ser transferido em DA está num nível eletrônico ocupado (representado pelo círculo cheio) e o nível eletrônico desocupado de mais baixa energia de D^+A^- (representado pelo círculo vazio) tem energia demasiadamente elevada para ser um bom aceitador de elétrons. (b) Devido ao rearranjo nuclear a uma configuração representada por q^*, DA e D^+A^- se tornam degenerados e a transferência eletrônica ocorre por tunelamento através da barreira de altura V e largura r, a distância entre as extremidades do doador e do aceitador. (c) O sistema relaxa para a configuração de equilíbrio de D^+A^-, representada por q_0^P, onde o nível eletrônico desocupado de mais baixa energia de DA é mais alto que o ocupado de mais alta energia de D^+A^-. (Adaptado de R.A. Marcus e N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811, 265 (1985).)

JUSTIFICATIVA 29.1

A maneira mais simples de obter a expressão da energia de Gibbs de ativação dos processos de transferência de elétrons é construir um modelo no qual as superfícies de DA (o "complexo reagente", simbolizado por R) e de D^+A^- (o "complexo produto", P) são descritas por osciladores harmônicos clássicos (veja a *Revisão 2*), com massas reduzidas μ e freqüências angulares ω idênticas, mas com mínimos deslocados, como na Fig. 29.1. As energias de Gibbs molares $G_{m,R}(q)$ e $G_{m,P}(q)$ dos complexos reagente e produto, respectivamente, podem ser escritas como

$$G_{m,R}(q) = \tfrac{1}{2}N_A\mu\omega^2(q - q_0^R)^2 + G_{m,R}(q_0^R) \qquad (29.5a)$$

$$G_{m,P}(q) = \tfrac{1}{2}N_A\mu\omega^2(q - q_0^P)^2 + G_{m,P}(q_0^P) \qquad (29.5b)$$

onde q_0^R e q_0^P são os valores de q correspondentes aos mínimos das parábolas do reagente e do produto, respectivamente. A energia de Gibbs padrão de reação para o processo de transferência de elétrons $DA \rightarrow D^+A^-$ é $\Delta_r G^{\ominus} = G_{m,P}(q_0^P) - G_{m,R}(q_0^R)$, ou seja, a diferença de energia de Gibbs molar padrão entre os mínimos das parábolas. Na Fig. 29.1, $\Delta_r G^{\ominus} < 0$.

Observamos também que q^*, o valor de q correspondente ao estado de transição do complexo, pode ser escrito em termos do parâmetro α, a carga fracionária em q:

$$q^* = q_0^R + \alpha(q_0^P - q_0^R) \qquad (29.6)$$

Vemos da Fig. 29.1 que $\Delta^{\ddagger}G = G_{m,R}(q^*) - G_{m,R}(q_0^R)$. Segue das Eqs. 29.5a, 29.5b e 29.6 que

$$\Delta^{\ddagger}G = \tfrac{1}{2}N_A\mu\omega^2(q^* - q_0^R)^2 = \tfrac{1}{2}N_A\mu\omega^2\{\alpha(q_0^P - q_0^R)\}^2 \qquad (29.7)$$

Definimos agora a energia de reorganização, λ, como

$$\lambda = \tfrac{1}{2}N_A\mu\omega^2(q_0^P - q_0^R)^2 \qquad (29.8)$$

que pode ser interpretada como $G_{m,R}(q_0^P) - G_{m,R}(q_0^R)$ e, conseqüentemente, como a energia (de Gibbs) necessária para deformar a configuração de equilíbrio de DA para a configuração de D^+A^- (como mostrado na Fig. 29.1). Segue das Eqs. 29.7 e 29.8 que

$$\Delta^{\ddagger}G = \alpha^2\lambda \qquad (29.9)$$

Uma vez que $G_{m,R}(q^*) = G_{m,R}(q^*)$, vem das Eqs. 29.5b, 29.8 e 29.9 que

$$\alpha^2\lambda = \tfrac{1}{2}N_A\mu\omega^2\{(\alpha - 1)(q_0^P - q_0^R)\}^2 + \Delta_r G^{\ominus} = (\alpha - 1)\lambda + \Delta_r G^{\ominus} \qquad (29.10)$$

o que implica

$$\alpha = \tfrac{1}{2}\left(\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{\lambda} + 1\right) \qquad (29.11)$$

Combinando-se as Eqs. 29.9 e 29.11, obtemos a Eq. 29.4. Obtemos uma relação idêntica se admitirmos que os osciladores harmônicos têm freqüências diferentes e, portanto, diferentes curvaturas (veja a *Bibliografia recomendada*).

(c) A expressão para a velocidade de transferência de elétrons

A expressão completa para k_{te} é

$$k_{te} = \frac{2\langle H_{DA}\rangle^2}{h}\left(\frac{\pi^3}{4\lambda RT}\right)^{1/2} e^{-\Delta^{\ddagger}G/RT} \qquad (29.12)$$

onde $\langle H_{DA}\rangle^2$ pode ser aproximado pela Eq. 29.3 e $\Delta^{\ddagger}G$ é dado pela Eq. 29.4.[2]

A Eq. 29.12 tem algumas limitações. Em primeiro lugar, ela descreve apenas os processos onde é fraco o acoplamento eletrônico entre o doador e o aceitador. O acoplamento fraco ocorre quando as espécies eletroativas estão suficientemente afastadas, de modo a não haver superposição apreciável entre as funções de onda ψ_A e ψ_D. Exemplo de sistema fracamente acoplado é o complexo citocromo *c*-citocromo b_5, onde os íons ferro eletroativos ligados ao grupo Heme oscilam entre os estados de oxidação +2 e +3 durante a transferência de elétrons e estão afastados cerca de 1,7 nm. Um forte acoplamento é observado quando as funções de onda ψ_A e ψ_D se superpõem significativamente. Exemplos de sistemas fortemente acoplados são os complexos binucleares de metais *d* com a estrutura geral $L_mM^{n+}-B-M^{p+}L_m$, onde os íons do metal eletroativo estão separados pelo ligante B que faz a ligação entre eles. Nestes sistemas, $r < 1{,}0$ nm. O limite de acoplamento fraco se aplica a um grande número de reações de transferência de elétrons, incluindo aquelas entre proteínas durante o metabolismo (Boxe 10.1).[3] Em segundo lugar, o termo $(\pi^3/4\lambda RT)^{1/2}\, e^{-\Delta^{\ddagger}G/RT}$ deve ser usado apenas em altas temperaturas. Em temperaturas baixas, as flutuações térmicas não podem levar os reagentes ao estado de transição, e a teoria do complexo ativado, que é a essência da teoria apresentada nesta seção, falha em explicar qualquer transferência de elétron observada. A transferência ainda pode ocorrer, mas por tunelamento *nuclear* da superfície dos reagentes para a dos produtos. Vimos na Seção 12.5, que as funções de onda para os níveis de mais baixa energia do oscilador harmônico quântico se estendem significativamente além das regiões classicamente permitidas. Assim, um oscilador pode tunelar para uma região do espaço onde um outro oscilador se encontra. O tratamento quântico completo das reações de transferência de elétrons substitui o termo $(\pi^3/4\lambda RT)^{1/2}\, e^{-\Delta^{\ddagger}G/RT}$ por fatores de Franck-Condon seme-

[2]Veja a *Bibliografia recomendada* para as referências relacionadas com a dedução completa da Eq. 29.12.
[3]Veja a *Bibliografia recomendada* para as expressões aplicadas para limite de acoplamento forte.

lhantes aos discutidos na Seção 17.1, que acoplam as funções de ondas nucleares e fornecem uma medida da contribuição do tunelamento nuclear à velocidade de transferência de elétrons.

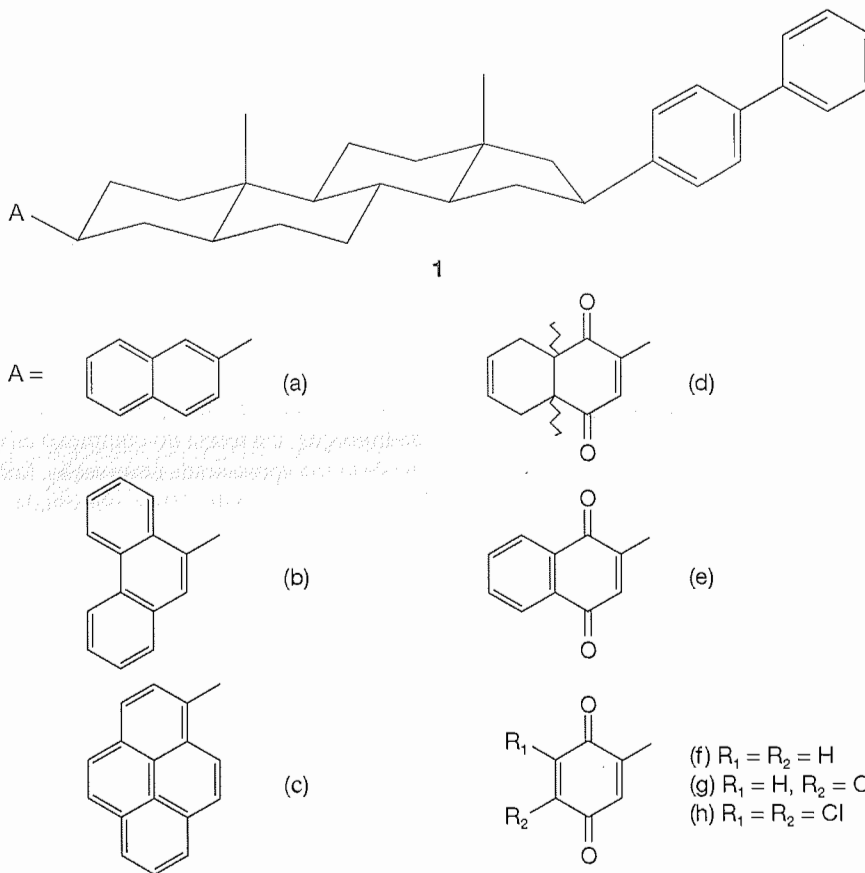
29.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

É difícil medir a dependência de k_{te} com a distância quando os reagentes são íons ou moléculas que se movem livremente em solução. Nestes casos, a transferência de elétrons ocorre depois que o complexo doador-aceitador se forma, não sendo possível exercer controle sobre r, a distância entre as extremidades. Os testes experimentais mais significativos da dependência entre k_{te} e r são aqueles em que o mesmo doador e o mesmo aceitador são posicionados em várias distâncias diferentes pela ligação covalente a conectores moleculares. Nestas condições, o termo $e^{-\Delta^{\ddagger}G/RT}$ se torna constante. Tomando o logaritmo da Eq. 29.12 e usando-se a Eq. 29.3 obtemos

$$\ln k_{te} = -\beta r + \text{constante} \qquad (29.13)$$

que implica ser linear um gráfico de $\ln k_{te}$ contra r, com coeficiente angular $-\beta$. O valor de β depende do meio que o elétron atravessa do doador ao aceitador. No vácuo, 28 $nm^{-1} < \beta <$ 35 nm^{-1}, enquanto $\beta \approx 9$ nm^{-1} quando o meio interveniente é uma ligação molecular entre o doador e o aceitador. A transferência de elétrons entre co-fatores ligados a proteínas pode ocorrer em distâncias de até 2,0 nm, uma distância relativamente longa em escala molecular, com a proteína atuando como o meio interveniente entre o doador e o aceitador.

Há, entretanto, muita controvérsia na interpretação dos dados de transferência de elétrons em proteínas. A maioria dos dados disponíveis podem ser interpretados usando-se $\beta = 14$ nm^{-1}, um valor que parece ser insensível às estruturas primária e secundária da proteína, mas que depende levemente da densidade dos átomos da seção da proteína que separa o doador do aceitador. Um trabalho mais elaborado sobre o efeito da estrutura secundária sugere que 12,5 $nm^{-1} < b <$ 16,0 nm^{-1} quando o meio interveniente é formado por α-hélices e 9,0 $nm^{-1} - \beta <$ 11,5 nm^{-1} quando o meio é essencialmente de folhas β. Uma outra visão sugere que o elétron toma um caminho específico através das ligações covalente e de hidrogênio existentes na proteína, a fim de otimizar a velocidade da transferência eletrônica.

A dependência de k_{te} com a energia de Gibbs padrão de reação foi investigada em sistemas onde a distância entre as

extremidades, a energia de reorganização e $\kappa\nu$ são constantes para uma série de reações. Usamos então a Eq. 29.4 para reescrever a Eq. 29.12 na forma

$$\ln k_{te} = -\frac{1}{4\lambda}\left(\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{RT}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{RT}\right) + \text{constante} \qquad (29.14)$$

Um gráfico de $\ln k_{te}$ (ou $\log k_{te}$) contra $\Delta_r G^{\ominus}$ (ou $-\Delta_r G^{\ominus}$) tem a forma de uma parábola invertida. A Eq. 29.14 indica que a constante de velocidade aumenta com a diminuição de $\Delta_r G^{\ominus}$, mas apenas até $-\Delta_r G^{\ominus} = \lambda$. Após este valor, a reação entra na **região invertida**, onde a constante de velocidade diminui à medida que a reação se torna mais exoérgica ($\Delta_r G^{\ominus}$ se torna mais negativo). A região invertida tem sido observada numa série de compostos onde o doador e o aceitador de elétrons estão covalentemente ligados a um espaçador molecular de tamanho fixo (Fig. 29.3).

O comportamento predito pela Eq. 29.14 e observado experimentalmente na Fig. 29.3 pode ser explicado considerando-se a dependência da energia de Gibbs de ativação na energia de Gibbs padrão de transferência de elétrons. Admitimos que as energias dos complexos reagente e produto podem ser caracterizadas por parábolas com curvaturas idênticas e fixas, porém distintas, q_0^R e q_0^P. Permitimos agora que o mínimo de energia do complexo produto se altere, mantendo q_0^P constante, o que corresponde a alterar a magnitude de $\Delta_r G^{\ominus}$. A Fig. 29.4 mostra o efeito de aumentar a exoergicidade do processo. Na Fig. 29.4a, vemos que para uma faixa de valores de $\Delta_r G^{\ominus}$, $\Delta^{\ddagger} G > 0$ e o estado de transição está em $q_a^* > q_0^R$. À medida que o processo se torna mais exoérgico, a energia de Gibbs de ativação diminui e a constante de velocidade aumenta. (Este comportamento é um outro exemplo de relação de energia livre, discutido pela primeira vez na Seção 27.5.) A Fig. 29.4b mostra que quando $\Delta^{\ddagger} G = 0$ e $q_b^* = q_0^R$, a constante de velocidade atinge o valor máximo e não há nenhuma barreira de ativação a transpor. Segundo a Eq. 29.4, esta condição ocorre quando $-\Delta_r G^{\ominus} = \lambda$. Finalmente, a Fig. 29.4c mostra que quando o processo se torna ainda mais exoérgico, $\Delta^{\ddagger} G$ se torna novamente positivo, mas agora o estado de transição está em $q_c^* < q_0^R$. A constante de velocidade para o processo diminui unifor-

Fig. 29.3 Variação de $\log k_{te}$ com $-\Delta_r G^{\ominus}$ para uma série de compostos com as estruturas dadas em (1). As medidas cinéticas foram realizadas em 2-metiltetraidrofurano a 296 K. A distância entre o doador (o grupo bifenila reduzido) e o aceitador é constante para todos os compostos da série, pois o conector molecular é o mesmo. Cada aceitador tem um potencial de redução característico, logo a energia de Gibbs padrão para o processo de transferência de elétrons é diferente para cada composto da série. A curva é um ajuste a uma versão da Eq. 29.14 e o máximo da parábola ocorre em $-\Delta_r G^{\ominus} = \lambda = 1{,}2$ eV $= 1{,}2 \times 10^2$ kJ mol^{-1}. (Reproduzido com a permissão de J.R. Miller , L.T. Calcaterra e G.L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3047 (1984).)

Fig. 29.4 (a) $\Delta^{\ddagger} G > 0$ e o estado de transição está em $q_a^* > q_0^R$. À medida que o processo se torna mais exoérgico, a energia de Gibbs de ativação diminui e a constante de velocidade aumenta. (b) Quando $\Delta^{\ddagger} G = 0$ e $q_b^* = q_0^R$, a constante de velocidade para o processo atinge um máximo e não há barreira de ativação a transpor. (c) Quando o processo se torna ainda mais exoérgico, $\Delta^{\ddagger} G$ se torna novamente positivo, mas agora o estado de transição está em $q_c^* < q_0^R$. A constante de velocidade para o processo diminui suavemente à medida que a barreira de ativação aumenta com a diminuição de $\Delta_r G^{\ominus}$.

mente à medida que a barreira de ativação para o processo aumenta, pela diminuição de $\Delta_r G^{\ominus}$. Esta é a explicação para a "região invertida" observada na Fig. 29.3.

Algumas das características fundamentais da teoria da transferência de elétrons foram testadas pela experiência, mostrando, em particular, a dependência predita de k_{te} com a energia de Gibbs padrão de reação e com a distância entre as extremidades entre o doador e o aceitador. A teoria básica apresentada na Seção 29.1 pode ser estendida à transferência de outras partículas leves, como os prótons.

TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS EM SISTEMAS HETEROGÊNEOS

Vamos considerar agora a transferência de elétrons em sistemas heterogêneos e focalizar nossa atenção nos processos que ocorrem nos eletrodos. Tal como no caso dos sistemas homogêneos, a transferência de elétrons na superfície de um eletrodo envolve o tunelamento eletrônico. Entretanto, o eletrodo contém um número infinito de níveis eletrônicos muito próximos (Seção 23.9). Além disso, interações específicas com a superfície do eletrodo dão ao soluto e ao solvente propriedades especiais que podem ser muito diferentes daquelas observadas no seio da solução. Por esta razão, começamos com uma descrição da interface eletrodo-solução. Passamos, então, a uma descrição da cinética dos processos nos eletrodos baseada numa abordagem fenomenológica (em vez de estritamente teórica) e que utiliza a linguagem termodinâmica inspirada na teoria do estado de transição.

29.3 A INTERFACE ELETRODO-SOLUÇÃO

O modelo mais simples da interface do eletrodo é o da **dupla camada elétrica**, que consiste numa camada de cargas positivas na superfície do eletrodo e em outra camada de cargas negativas, vizinha à primeira, na solução (ou vice-versa).[4] Veremos que este arranjo cria uma diferença de potencial elétrico, a **diferença de potencial de Galvani**, entre o seio do metal e o da solução. Modelos mais sofisticados para a interface eletrodo-solução tentam descrever as variações graduais na estrutura da solução entre os dois extremos: a superfície carregada do eletrodo e o seio da solução.

(a) A estrutura da dupla camada

Ganha-se uma imagem mais detalhada da interface pela análise da configuração dos íons e dipolos elétricos na solução. No **modelo da dupla camada de Helmholtz**, os íons solvatados dispõem-se sobre a superfície do eletrodo metálico, dela separados pelas respectivas esferas de hidratação (Fig. 29.5). Localiza-se esta camada de cargas iônicas pelo **plano externo de Helmholtz** (PEH), o plano que passa pelos íons solvatados. Neste modelo simples, o potencial elétrico varia linearmente entre a camada limitada pelo eletrodo, num lado, e o PEH no outro lado (veja o Exercício 29.7a). Numa versão aperfeiçoada deste modelo, alguns íons que perderam as respectivas moléculas de solvatação unem-se, por ligações químicas, à própria superfície do eletrodo e ficam localizados pelo **plano interno de Helmholtz** (PIH). O modelo ignora o efeito perturbador da agitação térmica, que tende a romper e dispersar o plano rígido externo de cargas. O **modelo de Gouy-Chapman**, da **dupla camada difusa**, leva em conta esta agitação térmica de maneira semelhante à da descrição da atmosfera iônica de um íon no modelo de Debye-Hückel (Seção 10.2c). A diferença entre as duas descrições é a substituição do íon central do modelo de Debye-Hückel por um eletrodo plano, infinito.

A Fig. 29.6 mostra como variam as concentrações locais dos cátions e ânions no modelo de Gouy-Chapman. Os íons com carga de sinal contrário à carga de eletrodo aglomeram-se junto a ele, e os íons com os mesmos sinais de carga são repelidos para o interior da solução. As alterações de concentrações nas proximidades do eletrodo mostram que será errôneo adotar os coeficientes de atividade dos íons no seio da solução para investigar as propriedades termodinâmicas destes íons nas vizinhanças do eletrodo. É esta a razão de se efetuarem as medições da dinâmica dos processos eletroquímicos com soluções que têm grande excesso de eletrólito suporte (por exemplo, solução 1 mol L^{-1} de um sal, de um ácido ou de uma base). Nestas condições, os coeficientes de atividade são quase constantes, pois os íons inertes dominam os efeitos das variações locais provocadas por quaisquer reações que possam ocorrer.[5]

Nem o modelo de Helmholtz nem o de Gouy-Chapman representam com exatidão a dupla camada. O primeiro exagera a importância da rigidez da distribuição de cargas nas proximidades do eletrodo; o segundo subestima a estrutura desta distribuição. Os dois modelos são combinados no **modelo de Stern**, no qual os íons mais próximos do eletrodo estão vinculados num plano de Helmholtz rígido e os mais afastados estão dispersos como no modelo de Gouy-Chap-

[4] Discutimos a dupla camada elétrica em relação às propriedades dos colóides (Seção 22.13c).

[5] As soluções concentradas também diminuem os efeitos da migração de íons e as perdas ôhmicas.

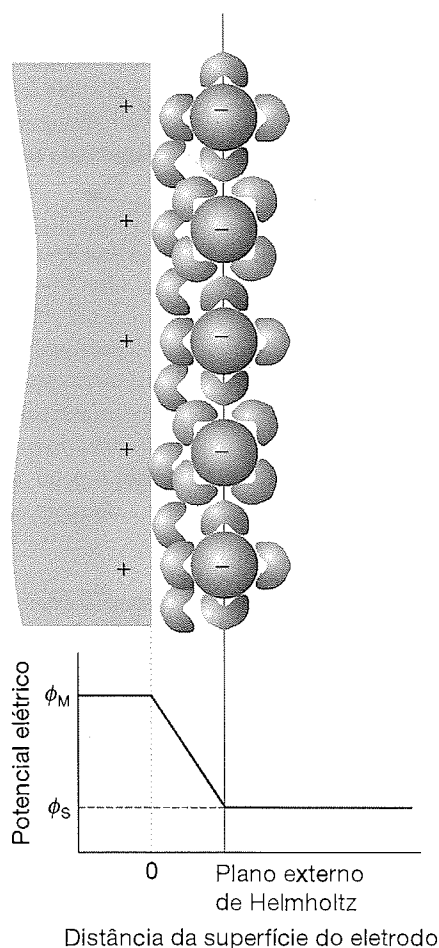



Fig. 29.5 Num modelo simples da dupla camada elétrica, há dois planos rígidos de carga. Um é o plano externo de Helmholtz (PEH) dos íons com as respectivas moléculas de solvatação. O outro é a própria superfície plana do eletrodo. O gráfico mostra a dependência do potencial elétrico com a distância da superfície do eletrodo, segundo este modelo. Entre a superfície do eletrodo e o PEH, o potencial varia linearmente de ϕ_M, no metal, a ϕ_S, no seio da solução.

man (Fig. 29.7). Um outro nível de sofisticação é obtido no **modelo de Grahame**, que acrescenta um plano interno de Helmholtz ao modelo de Stern.

(b) O potencial elétrico na dupla camada

Para analisar o potencial na interface, podemos imaginar a separação entre o eletrodo e a solução com as cargas no metal e na solução fixadas numa certa posição. Uma carga de prova, positiva, a grande distância do eletrodo isolado, está num potencial coulombiano que varia com o inverso da distância (Fig. 29.8). À medida que a carga de prova se aproxima do eletrodo, que pode ser um metal ou membrana, ela entra numa

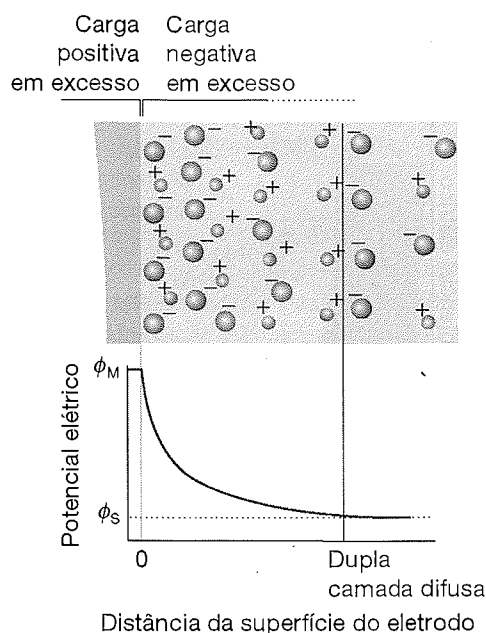



Fig. 29.6 No modelo de Gouy-Chapman para a dupla camada elétrica, a região externa é tratada como uma atmosfera de contra-íons, semelhante à atmosfera dos íons na teoria de Debye-Hückel. O gráfico do potencial elétrico em função da distância à superfície do eletrodo mostra o significado da dupla camada difusa (ver o texto para detalhes).

Carga positiva em excesso
Carga negativa em excesso
ϕ_M
ϕ_S
Potencial elétrico
0 OHP
Dupla camada difusa
Distância da superfície do eletrodo

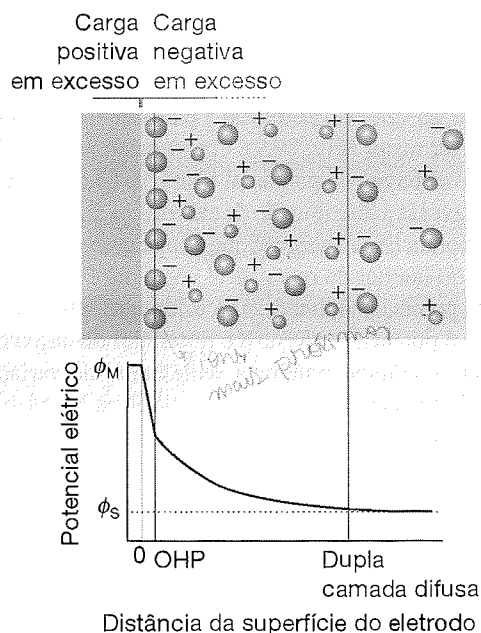



Fig. 29.7 Representação do modelo de Stern para a interface eletrodo-solução. O modelo incorpora a idéia de um plano externo de Helmholtz próximo à superfície do eletrodo com a de uma dupla camada difusa afastada da superfície.

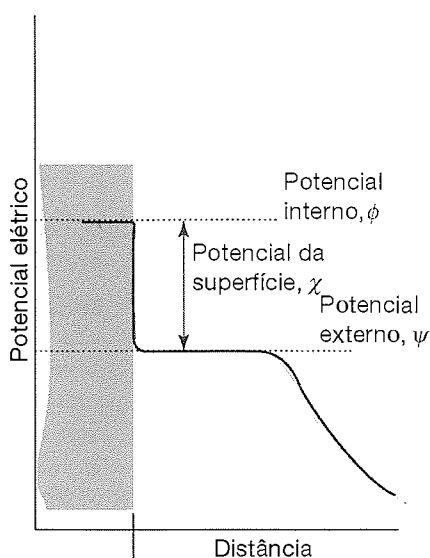



Fig. 29.8 Variação do potencial com a distância ao eletrodo que foi separado da solução mantendo-se, porém, inalterada a distribuição de cargas. Diagrama semelhante aplica-se à solução separada do eletrodo.

Fig. 29.9 Origem da dependência do potencial externo com a distância. (a) Longe do eletrodo, uma carga de prova sente um potencial proveniente de uma área grande, mas cada contribuição é fraca. (b) Próximo ao eletrodo, a carga de prova sente um potencial proveniente de uma pequena área, mas cada contribuição é forte. Desde que a carga de prova se encontre numa certa faixa de valores de distância (e se os efeitos de cargas semelhantes forem ignorados), o potencial que ela sente é independente da distância.

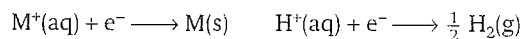
região onde o potencial varia mais lentamente. Esta modificação é provocada pelo fato de a carga superficial não ser puntiforme, mas estar distribuída sobre uma certa área. A cerca de 100 nm da superfície, o potencial varia muito pouco com a distância, pois quanto mais próximo o ponto de observação está da superfície menor é a área da superfície a ser examinada, apesar do valor do potencial a partir de uma certa região de carga ser maior (Fig. 29.9). O potencial, nesta região, é o **potencial externo**, ou potencial Volta, ψ. Quando a carga de prova atravessa a distribuição de elétrons na superfície do eletrodo, o potencial se altera até que atinge um valor correspondente ao do interior do metal; este potencial é o **potencial** interno, ou potencial Galvani, ϕ. A diferença entre o potencial interno e o potencial externo é o **potencial da superfície**, χ.

Observa-se uma seqüência semelhante de variações de potencial, quando a carga de prova positiva se aproxima da superfície de uma solução e entra no seio da solução. O potencial atinge o valor do potencial externo nas proximidades da solução carregada e depois chega ao valor do potencial interno, quando a carga de prova está no seio da solução.

Imaginemos agora que se juntem o eletrodo e a solução, sem se alterarem as distribuições de carga. A diferença de potencial entre um ponto no interior do metal e um outro no interior da solução é a diferença de potencial Galvani, $\Delta\phi$. A menos de uma constante, esta diferença de potencial é o potencial do eletrodo, que foi o objeto central da discussão do Cap. 10. Vamos ignorar a constante e identificar as variações de $\Delta\phi$ como as variações do potencial do eletrodo.

JUSTIFICATIVA 29.2

Para demonstrar a relação entre $\Delta\phi$ e E, imaginemos a pilha Pt | $H_2(g)$ | $H^+(q)$ || $M^+(aq)$ | M(s) com as meias-reações

$$M^+(aq) + e^- \longrightarrow M(s) \qquad H^+(aq) + e^- \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,H_2(g)$$

As energias de Gibbs associadas a estas duas meias-reações podem ser expressas em termos dos potenciais químicos, μ, de todas as espécies. Devemos levar em conta, porém, que as espécies carregadas estão presentes em fases cujos potenciais elétricos podem ser diferentes. Assim, um cátion numa região de potencial positivo tem potencial químico μ mais elevado (isto é, tem atividade química mais intensa, num sentido termodinâmico) do que o da mesma espécie numa região de potencial nulo.

A contribuição de um potencial elétrico para o potencial químico é calculada levando-se em conta que o trabalho elétrico de se levar uma carga ze até uma região com o potencial ϕ é $ze\phi$, e que, portanto, o trabalho por mol é $zF\phi$, onde F é a constante de Faraday. Uma vez que, a temperatura e pressão constantes, o trabalho elétrico máximo é a

variação da energia de Gibbs (Seção 10.2c), a diferença do potencial químico de um íon na presença e na ausência do potencial elétrico é $zF\phi$. O potencial químico de um íon na presença de um potencial elétrico é denominado de **potencial eletroquímico**, $\bar{\mu}$. Vem então que

$$\bar{\mu} = \mu + zF\phi \qquad [29.15]$$

onde μ é o potencial químico da espécie química quando o potencial é nulo. Quando $z = 0$ (isto é, a espécie química não tem carga), o potencial eletroquímico é igual ao potencial químico.

Para expressar a energia de Gibbs de cada meia-reação em termos dos potenciais eletroquímicos das espécies químicas envolvidas, observamos que os cátions M^+ estão na solução, onde o potencial interno é ϕ_S, e que os elétrons estão no eletrodo, onde o potencial é ϕ_M. Vem então que

$$\begin{aligned}\Delta_r G_R &= \bar{\mu}(M) - \{\bar{\mu}(M^+) + \bar{\mu}(e^-)\} \\ &= \mu(M) - \{\mu(M^+) + F\phi_S + \mu(e^-) - F\phi_M\} \\ &= \mu(M) - \mu(M^+) - \mu(e^-) + F\Delta\phi_R\end{aligned}$$

em que $\Delta\phi_R = \phi_M - \phi_S$ é a diferença de potencial Galvani no eletrodo da direita. Analogamente, na meia-reação do hidrogênio, os elétrons estão na platina no potencial ϕ_{Pt} e os íons H^+ estão na solução, onde o potencial é ϕ_S:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_L &= \tfrac{1}{2}\bar{\mu}(H_2) - \{\bar{\mu}(H^+) + \bar{\mu}(e^-)\} \\ &= \tfrac{1}{2}\mu(H_2) - \mu(H^+) - \mu(e^-) + F\Delta\phi_L\end{aligned}$$

em que $\Delta\phi_L = \phi_{Pt} - \phi_S$ é a diferença do potencial Galvani no eletrodo da esquerda.

A energia de Gibbs da reação global é

$$\begin{aligned}\Delta_r G_R - \Delta_r G_L &= \mu(M) + \mu(H^+) - \mu(M^+) - \tfrac{1}{2}\mu(H_2) + F(\Delta\phi_R - \Delta\phi_L) \\ &= \Delta_r G + F(\Delta\phi_R - \Delta\phi_L)\end{aligned}$$

em que $\Delta_r G$ é a energia de Gibbs da reação da pilha. Quando a pilha estiver equilibrada contra uma fonte externa de potencial, o sistema todo está em equilíbrio. A energia de Gibbs da reação global é, então, igual a zero,[6] e a equação anterior fica:

$$0 = \Delta_r G + F(\Delta\phi_R - \Delta\phi_L)$$

que fica

$$\Delta_r G = -F(\Delta\phi_R - \Delta\phi_L) \qquad (29.16)$$

Se compararmos este resultado com o da Seção 10.4e,

$$\Delta_r G = -FE \qquad E = E_R - E_L \qquad (29.17)$$

vemos que[7]

$$E_R - E_L = \Delta\phi_R - \Delta\phi_L \qquad (29.18)$$

Este é o resultado que queríamos demonstrar, pois ele implica que a diferença de potencial Galvani em cada eletrodo só pode diferir do potencial do eletrodo por uma constante, que se cancela quando se considera a diferença entre os potenciais dos dois eletrodos.

29.4 A VELOCIDADE DA TRANSFERÊNCIA DE CARGA

Como a reação do eletrodo é heterogênea, é natural exprimir a velocidade como o fluxo de produtos, isto é, a quantidade de material produzida por unidade de área e por unidade de tempo numa certa região da superfície do eletrodo.

(a) As leis da cinética nos eletrodos

Uma lei de cinética heterogênea de primeira ordem tem a forma

$$\text{Fluxo de produtos} = k[\text{espécie ativa}] \qquad (29.19)$$

em que a [espécie ativa] é a molaridade da espécie ativa na solução vizinha ao eletrodo, imediatamente na face externa da dupla camada. A constante de velocidade tem as dimensões de comprimento/tempo (por exemplo, cm s^{-1}). Se as molaridades das formas oxidada e reduzida fora da dupla camada forem [Ox] e [Red], respectivamente, a velocidade de redução de Ox, v_{Ox}, é

$$v_{Ox} = k_c[Ox] \qquad (29.20a)$$

e a velocidade de oxidação de Red, v_{Red} é

$$v_{Red} = k_a[Red] \qquad (29.20b)$$

(A notação k_c e k_a justifica-se um pouco adiante.)

Imaginemos agora uma reação num eletrodo em que um íon é reduzido pela transferência de um único elétron na etapa determinante da velocidade.[8] A densidade da corrente líquida no eletrodo é igual à diferença entre a densidade de corrente da redução de Ox e a densidade de corrente da oxidação de Red. Ora, como os processos redox no eletrodo envolvem a transferência de um elétron em cada evento ele-

[6] A reação da pilha não está, necessariamente, em equilíbrio. A sua tendência em avançar para um ou outro lado é contrabalançada pela fonte externa de potencial, e o resultado é o equilíbrio do sistema.
[7] Estamos ignorando os efeitos de qualquer potencial metal-platina ou de junção líquida que possam estar presentes na pilha real.
[8] A última parte da proposição é importante. Na deposição do cádmio, por exemplo, há a transferência de um só elétron na etapa determinante da velocidade, embora a deposição completa envolva a transferência de dois elétrons.

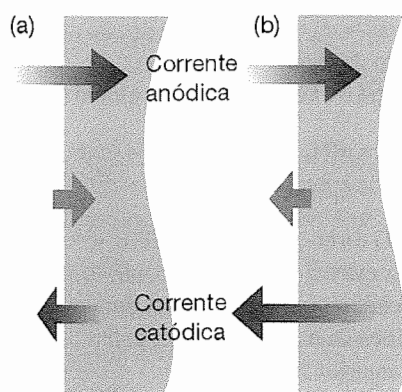



Fig. 29.10 A densidade líquida de corrente é a diferença entre a contribuição catódica e a anódica. (a) Quando $j_a > j_c$, a corrente líquida é anódica e há oxidação de pelo menos uma espécie química na solução. (b) Quando $j_c > j_a$, a corrente líquida é catódica e o processo global é uma redução.

Fig. 29.11 O potencial, ϕ, varia linearmente entre os dois planos paralelos carregados. O efeito desse potencial sobre a energia livre do estado de transição depende da semelhança entre este estado e a espécie química que está no plano interno ou no plano externo.

mentar, as densidades de corrente, j, nos processos redox, são iguais às velocidades (como expressas anteriormente) multiplicadas pela carga transferida por mol de reação, que é dada pela constante de Faraday. Há então uma **densidade de corrente catódica** de magnitude

$$j_c = Fk_c[\text{Ox}] \quad \text{para} \quad \text{Ox} + e^- \longrightarrow \text{Red} \qquad (29.21a)$$

proveniente da redução. Há também uma **densidade de corrente anódica**, de sentido oposto, que vale

$$j_a = Fk_a[\text{Red}] \quad \text{para} \quad \text{Red} \longrightarrow \text{Ox} + e^- \qquad (29.21b)$$

proveniente da oxidação.[9] A densidade da corrente líquida no eletrodo (Fig. 29.10) é então a diferença

$$j = j_a - j_c = Fk_a[\text{Red}] - Fk_c[\text{Ox}] \qquad (29.22)$$

Observe que $j_a > j_c$ leva a $j > 0$ e a corrente é anódica (Fig. 29.10a). Quando $j_c > j_a$ tem-se $j < 0$ e a corrente é catódica (Fig. 29.10b).

(b) A energia de Gibbs de ativação

Para que uma certa espécie química participe de uma redução ou oxidação num eletrodo, é preciso que se livre das moléculas de solvatação, migre através da dupla camada elétrica e ajuste a sua esfera de hidratação ao receber ou ceder elétrons. Da mesma forma, uma espécie no plano interno de Helmholtz deve desprender-se do eletrodo e migrar para o seio da solução. Os dois processos são ativados, e é razoável que as respectivas constantes de velocidade sejam escritas na forma sugerida pela teoria do complexo ativado (Seção 27.4):

$$k = Be^{-\Delta^{\ddagger}G/RT} \qquad (29.23)$$

onde $\Delta^{\ddagger}G$ é a energia de Gibbs de ativação e B uma constante com as mesmas dimensões que k.

Entrando com a Eq. 29.23 na Eq. 29.22 tem-se

$$j = FB_a[\text{Red}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_a/RT} - FB_c[\text{Ox}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_c/RT} \qquad (29.24)$$

Nesta expressão, as energias de Gibbs de ativação podem ser diferentes nos processos catódico e anódico. A análise desta diferença é o ponto central do restante da discussão.

(c) A equação de Butler-Volmer

Vamos relacionar j à diferença de potencial Galvani, cuja variação através da dupla camada aparece esquematicamente na Fig. 29.11.

Considere a reação de redução, $\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{Red}$, e o correspondente perfil de energia da reação. Se o estado de transição do complexo ativado for semelhante ao produto (e então o máximo do perfil da reação está nas proximidades do eletrodo, Fig. 29.12), a energia de Gibbs de ativação passa do valor que ela tem, $\Delta^{\ddagger}G_c(0)$, na ausência de diferença de potencial na dupla camada, para o valor

$$\Delta^{\ddagger}G_c = \Delta^{\ddagger}G_c(0) + F\Delta\phi \qquad (29.25)$$

Ou seja, se o eletrodo for mais positivo do que a solução, $\Delta\phi > 0$, mais trabalho terá que ser despendido para formar

[9] Vimos no Cap. 10 que o catodo é o sítio da redução. A corrente catódica é a corrente provocada pela redução. O anodo, ao contrário, é o sítio da oxidação, e a corrente anódica é a corrente provocada pela oxidação.

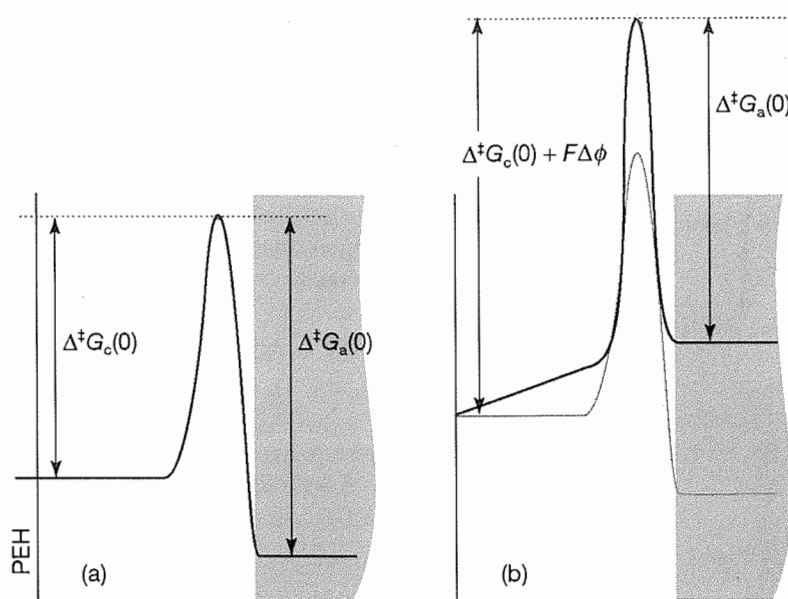



Fig. 29.12 Quando o estado de transição é semelhante à espécie que sofreu redução, a energia de ativação de Gibbs da corrente anódica quase não se altera, mas a da corrente catódica é bastante alterada. (a) Diferença de potencial nula. (b) Diferença de potencial não-nula.

um complexo ativado a partir de Ox; neste caso, a energia de Gibbs de ativação aumenta. Se o estado de transição for semelhante ao reagente (e o máximo do perfil de energia da reação estará nas vizinhanças do plano externo da dupla camada, Fig. 29.13), a energia de ativação ΔG_c é independente de $\Delta\phi$. Num sistema real, o estado de transição tem configuração entre esses dois extremos (Fig. 29.14) e a energia de Gibbs de ativação para a redução pode ser escrita como

$$\Delta^{\ddagger}G_c = \Delta^{\ddagger}G_c(0) + \alpha F\Delta\phi \qquad (29.26)$$

O parâmetro α é o **coeficiente de transferência** (catódico) e tem um valor entre 0 e 1. Experimentalmente, encontra-se freqüentemente que α é cerca de 0,5.

Vejamos agora a reação de oxidação, Red + e⁻ → Ox e o seu respectivo perfil de energia. Repetem-se, com as modificações evidentes, as observações anteriores. O redutor

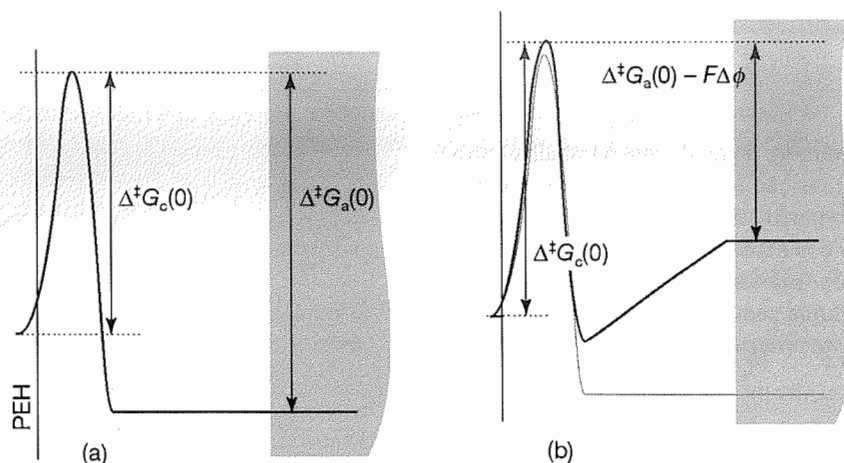



Fig. 29.13 Quando o estado de transição é semelhante à espécie que sofreu oxidação, a energia de ativação de Gibbs da corrente catódica quase não se altera, mas a energia de Gibbs de ativação da corrente anódica é muito alterada. (a) Diferença de potencial nula. (b) Diferença de potencial não-nula.

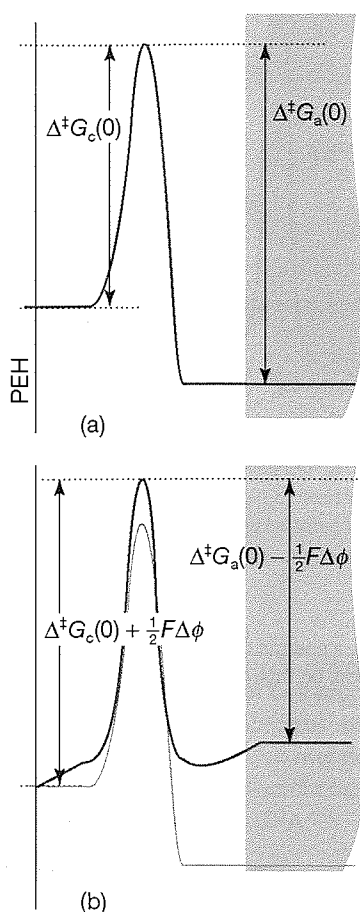



Fig. 29.14 Quando o estado de transição tem aparência entre a espécie reduzida e a espécie oxidada, como está simbolizado pelo pico numa posição intermediária, medida por α (com α entre 0 e 1), as duas energias de Gibbs de ativação são afetadas, a da corrente catódica e a da anódica. Na figura fizemos $\alpha = 0{,}5$. (a) Diferença de potencial nula. (b) Diferença de potencial não-nula.

cede um elétron ao eletrodo, de modo que o trabalho extra é nulo se o estado de transição for semelhante aos reagentes (quando o máximo do perfil está nas vizinhanças do eletrodo). O trabalho extra é $-F\Delta\phi$ se o estado de transição for semelhante ao produto (máximo do perfil nas vizinhanças do plano externo da dupla camada). Em geral, a energia de Gibbs de ativação deste processo anódico é

$$\Delta^{\ddagger}G_a = \Delta^{\ddagger}G_a(0) - (1-\alpha)F\Delta\phi \tag{29.27}$$

As duas energias de Gibbs de ativação que encontramos podem entrar na Eq. 29.24 e teremos

$$j = FB_a[\mathrm{Red}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_a(0)/RT}e^{(1-\alpha)F\Delta\phi/RT} - FB_c[\mathrm{Ox}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_c(0)/RT}e^{-\alpha F\Delta\phi/RT} \tag{29.28}$$

Esta é uma fórmula explícita, embora complicada, da densidade de corrente líquida em termos da diferença de potencial.

É possível simplificar a Eq. 29.28. Primeiro, numa simplificação de notação, escrevemos

$$f = \frac{F}{RT} \qquad [29.29]$$

Depois, identificamos as densidades de corrente catódica e anódica:

$$\left.\begin{aligned} j_a &= FB_a[\mathrm{Red}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_a(0)/RT}e^{(1-\alpha)f\Delta\phi} \\ j_c &= FB_c[\mathrm{Ox}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_c(0)/RT}e^{-\alpha f\Delta\phi} \end{aligned}\right\} j = j_a - j_c \tag{29.30}$$

Exemplo 29.1
Cálculo da densidade de corrente

Calcule a variação da densidade de corrente catódica num eletrodo quando a diferença de potencial passa de 1,0 V para 2,0 V, a 25 °C.

Método A Eq. 29.30 pode ser usada para expressar a razão entre as densidades de corrente j_c' e j_c quando as diferenças de potencial são $\Delta\phi'$ e $\Delta\phi$. A seguir substituímos um valor de α representativo (por exemplo, 0,5) e os outros dados conhecidos.

Resposta A razão é

$$\frac{j_c'}{j_c} = e^{-\alpha f(\Delta\phi' - \Delta\phi)}$$

Assim, com $\alpha = 0{,}5$ e $\Delta\phi' - \Delta\phi = 1{,}0$ V,

$$\alpha f \times (\Delta\phi' - \Delta\phi) = \frac{\frac{1}{2} \times (9{,}6485 \times 10^4\ \mathrm{C\ mol^{-1}}) \times (1{,}0\ \mathrm{V})}{(8{,}3145\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}) \times (298\ \mathrm{K})} = \frac{9{,}6485 \times 10^4 \times 1{,}0}{2 \times 8{,}3145 \times 298}$$

Logo,

$$\frac{j_c'}{j_c} = e^{-\frac{9{,}6485\times10^4\times1{,}0}{2\times8{,}3145\times298}} = 4 \times 10^{-9}$$

onde usamos 1 J = 1 V C.

Comentário Esta imensa variação na densidade de corrente é fruto de uma modificação muito pequena, fácil de conseguir, das condições do eletrodo. Podemos perceber a razão desta grande alteração lembrando que uma variação de 1 V na diferença de potencial leva a uma modificação de (1 V) × F, ou cerca de 50 kJ mol^{-1}, na energia de Gibbs de ativação, o que tem um efeito enorme sobre as velocidades.

Exercício proposto 29.1
Calcule a variação da densidade de corrente anódica nas mesmas condições do exemplo anterior.
$[j_a'/j_a = 3 \times 10^8]$

Se a pilha for equilibrada contra uma fonte externa, a diferença de potencial Galvani, $\Delta\phi$, pode ser igualada ao potencial do eletrodo com a corrente nula, E, e então podemos escrever[10]

$$j_a = FB_a[\text{Red}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_a(0)/RT}e^{(1-\alpha)fE}$$
$$j_b = FB_c[\text{Ox}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_c(0)/RT}e^{-\alpha fE} \qquad (29.31)$$

Quando as duas equações são válidas, não há corrente líquida no eletrodo (a pilha está equilibrada) e as duas densidades de corrente devem ser iguais. Vamos identificá-las por j_0, que é a **densidade de corrente de troca**.

Quando a pilha fornece corrente (isto é, quando uma carga está ligada entre o eletrodo e um outro eletrodo, o contraeletrodo), o potencial se altera e deixa de ter o valor de corrente nula, E, e assume um valor de operação, E'. A diferença entre os dois potenciais é a **sobretensão**, η:

$$\eta = E' - E \qquad [29.32]$$

Então, $\Delta\phi$ passa a

$$\Delta\phi = E + \eta \qquad (29.33)$$

Vem então que as duas densidades de corrente ficam

$$j_a = j_0 e^{(1-\alpha)f\eta} \qquad j_c = j_0 e^{-\alpha f\eta} \qquad (29.34)$$

Então, a partir da Eq. 29.28, obtemos a **equação de Butler-Volmer**:

$$j = j_0\{e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta}\} \qquad (29.35)$$

Esta equação é a base de todo o assunto que vem a seguir.

(d) O limite da sobretensão baixa

Quando a sobretensão for tão pequena que $f\eta << 1$ (na prática, η é menor do que cerca de 0,01 V), as exponenciais da Eq. 29.35 podem ser desenvolvidas em série, $e^x = 1 + x + ...$, e se tem

$$j = j_0\{1 + (1-\alpha)f\eta + \cdots - (1 - \alpha f\eta + \cdots)\} \approx j_0 f\eta \qquad (29.36)$$

Esta equação mostra que a densidade de corrente é proporcional à sobretensão. Assim, nas sobretensões baixas, a interface se comporta como se fosse um condutor ôhmico. Quando a sobretensão é pequena e positiva, a corrente é anódica ($j > 0$ quando $\eta > 0$). Quando a sobretensão é pequena e negativa, a corrente é catódica ($j < 0$ quando $\eta < 0$).

A relação também pode dar a diferença de potencial no eletrodo no qual circula, em virtude de uma fonte externa, uma certa densidade de corrente j:

$$\eta = \frac{RTj}{Fj_0} \qquad (29.37)$$

Veremos, um pouco adiante, a importância desta observação.

Ilustração 29.1
A densidade de corrente de troca do eletrodo $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)$, a 298 K, é de 0,79 mA cm^{-2}. Então, a densidade de corrente, quando a sobretensão é +5,0 mV no eletrodo, é calculada pela Eq. 29.36 com $f = F/RT = 1/(25{,}69\ \text{mV})$:

$$j = j_0 f\eta = \frac{(0{,}79\ \text{mA cm}^{-2}) \times (5{,}0\ \text{mV})}{25{,}69\ \text{mV}} = 0{,}15\ \text{mA cm}^{-2}$$

A corrente que passa por um eletrodo com a área de 5,0 cm^2 é, portanto, 0,75 mA.

Exercício proposto 29.2
Qual seria a corrente no pH = 2,0, mantidas as mesmas condições mencionadas na *Ilustração 29.1*?
[−18 mA (catódica)]

(e) O limite da sobretensão alta

Quando a sobretensão for grande e positiva (na prática, $\eta \geq 0{,}12$ V), correspondendo ao eletrodo ser o anodo de uma eletrólise, a segunda exponencial da Eq. 29.35 é muito menor do que a primeira e pode ser desprezada. Então

$$j = j_0 e^{(1-\alpha)f\eta} \qquad (29.38)$$

e daí

$$\ln j = \ln j_0 + (1-\alpha)f\eta \qquad (29.39)$$

Quando a sobretensão for grande e negativa (na prática, $\eta \leq -0{,}12$ V), e o eletrodo for o catodo de uma eletrólise, a primeira exponencial da Eq. 29.35 pode ser desprezada. Vem então

$$j = -j_0 e^{-\alpha f\eta} \qquad (29.40)$$

e daí

$$\ln(-j) = \ln j_0 - \alpha f\eta \qquad (29.41)$$

[10]Estamos admitindo que se podem igualar a diferença de potencial Galvani e o potencial de eletrodo em corrente nula. Como vimos antes, os dois diferem, no máximo, por uma constante aditiva que pode ser incluída na constante B.

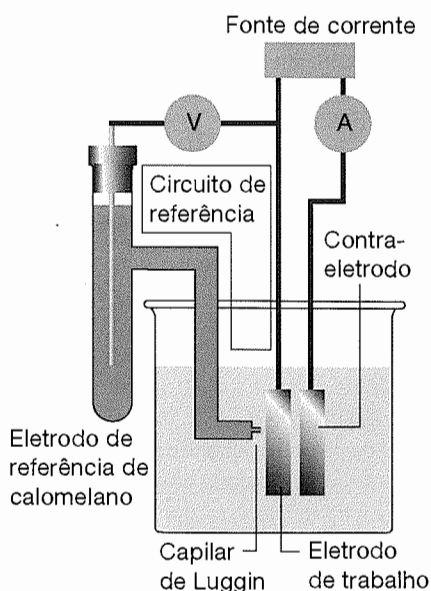



Fig. 29.15 Esquema da montagem para medidas cinéticas em eletroquímica. A fonte externa imprime a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, e se mede a diferença de potencial em relação a um eletrodo de referência. Não há corrente no circuito de referência.

Exemplo 29.2
Interpretação do gráfico de Tafel

Os dados da tabela seguinte dão a corrente anódica num eletrodo de platina, com 2,0 cm^2 de área, em contato com solução aquosa de íons Fe^{3+} e Fe^{2+}, a 298 K. Calcule a densidade de corrente de troca e o coeficiente de transferência do processo no eletrodo.

η/mV	50	100	150	200	250
I/mA	8,8	25,0	58,0	131	298

Método O processo anódico é a oxidação $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-$. Para analisar os dados, fazemos um gráfico de Tafel (de $\ln j$ contra η) usando a forma anódica (Eq. 29.39). A interseção com o eixo das ordenadas em $\eta = 0$ é $\ln j_0$ e o coeficiente angular é $(1 - \alpha)f$.

Resposta Monta-se a seguinte tabela:

η/mV	50	100	150	200	250
j/mA cm^{-2}	4,4	12,5	29,0	56,6	149
$\ln(j$/mA $cm^{-2})$	1,48	2,53	3,37	4,18	5,00

Os pontos estão plotados na Fig. 29.16. A região de sobretensão elevada proporciona a interpolação de uma

O gráfico do logaritmo da densidade de corrente contra a sobretensão é o **gráfico de Tafel**. O coeficiente angular da reta dá o valor de α e a ordenada à origem dá a densidade de corrente de troca.

A montagem experimental para levantar o gráfico de Tafel está no esquema da Fig. 29.15. Os eletrodos que conduzem a corrente são o **eletrodo de trabalho**, que é o eletrodo sob investigação, e o **contra-eletrodo**, necessário para completar o circuito elétrico. A corrente que os atravessa é controlada por uma fonte externa. Se a área do eletrodo de trabalho for A e a corrente for I, a densidade de corrente é I/A. A diferença de potencial na interface não pode ser medida diretamente, mas é possível medir o potencial do eletrodo de trabalho em relação a um terceiro eletrodo, o **eletrodo de referência**. Esta medida é feita com voltímetro de grande impedância, sem que circule corrente no circuito de medida. O eletrodo de referência entra em contato elétrico com a solução nas proximidades do eletrodo de trabalho através de um "capilar de Luggin", que ajuda a eliminar qualquer diferença de potencial ôhmico que pudesse aparecer acidentalmente. Quando se altera a corrente através do eletrodo de trabalho, altera-se também o seu respectivo potencial e o voltímetro mede esta alteração. A sobretensão é então calculada pela diferença entre os potenciais medidos com e sem passagem de corrente através do circuito de trabalho.

Fig. 29.16 Gráfico de Tafel para determinação da densidade de corrente de troca (pela ordenada à origem) e do coeficiente de transferência (pelo coeficiente angular da reta). Os dados são os do Exemplo 29.2.

Exemplo 29.2 *(continuação)*
reta, cuja interseção com o eixo das ordenadas é 0,92 e cujo coeficiente angular é 0,0163. A partir do primeiro valor se conclui que $\ln(j_0/\text{mA cm}^{-2}) = 0{,}92$, de modo que $j_0 = 2{,}5$ mA cm^{-2}. A partir do segundo valor,

$$(1-\alpha)\frac{F}{RT} = 0{,}0163 \text{ mV}^{-1}$$

logo $\alpha = 0{,}58$.

Comentário Observe que o gráfico de Tafel não é linear quando $\eta < 100$ mV. Nesta região, $\alpha f\eta = 2{,}3$ e a aproximação $\alpha f\eta >> 1$ não é válida.

Exercício proposto 29.3
Repita a análise do exemplo anterior usando os seguintes dados de corrente catódica:

η/mV	−50	−100	−150	−200	−250	−300
I/mA	−0,3	−1,5	−6,4	−27,6	−118,6	−510

[$\alpha = 0{,}75$, $j_0 = 0{,}040$ mA cm^{-2}]

TABELA 29.1* Densidades de corrente de troca e coeficientes de transferência a 298 K

Reação	Eletrodo	j_0/(A cm^{-2})	α
$2\,H^+ + 2\,e^-$	Pt	$7{,}9 \times 10^{-4}$	
$\rightarrow H_2$	Ni	$6{,}3 \times 10^{-6}$	0,58
	Pb	$5{,}0 \times 10^{-12}$	
$Fe^{3+} + e^-$	Pt	$2{,}5 \times 10^{-3}$	0,58
$\rightarrow Fe^{2+}$			

Mais valores na *Seção de Dados*.

Alguns valores experimentais dos parâmetros da equação de Butler-Volmer aparecem na Tabela 29.1. É visível que a densidade de corrente de troca varia sobre um intervalo muito grande. Por exemplo, para o par redox N_2, N_3^- sobre platina tem-se $j_0 = 10^{-76}$ A cm^{-2}, enquanto para o par H^+, H_2 também sobre platina tem-se $j_0 = 7{,}9 \times 10^{-4}$ A cm^{-2}. A razão entre os dois valores envolve cerca de 73 ordens de grandeza! As correntes de troca são em geral grandes, quando o processo redox não envolve rompimento de ligação (como é o caso no par $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$) ou então quando só há rompimento de ligações fracas (como no par Cl_2,Cl^-). As correntes são em geral pequenas quando há transferência de mais de um elétron ou quando há o rompimento de ligações múltiplas ou de ligações fortes, como no caso do par N_2, N_3^- e nas reações redox de compostos orgânicos.

29.5 VOLTAMETRIA

A cinética dos processos em um eletrodo pode ser investigada pela **voltametria**, em que se mede a corrente à medida que o potencial do eletrodo é modificado, ou pela **cronopotenciometria**, na qual se mede o potencial à medida que a intensidade da corrente se altera. A voltametria também serve para identificar as espécies presentes na solução e para determinar as respectivas concentrações.

Antes de descrevermos a voltametria mais detalhadamente, precisamos entender como os potenciais de eletrodo variam com a corrente. Os eletrodos que têm o potencial insensível, ou quase insensível, à intensidade da corrente são **não-polarizáveis**. Os que têm potencial muito dependente da corrente são **polarizáveis**. Pela Eq. 29.37 é claro que a polarizabilidade do eletrodo será pequena se a densidade de corrente for elevada (pois então η pode ser pequena embora j seja grande). Os eletrodos de calomelano e de H_2/Pt são muito pouco polarizáveis, e esta é a razão que aconselha a sua adoção nas medidas de eletroquímica de sistemas em equilíbrio.

(a) Polarização de concentração

Uma das hipóteses da dedução da equação de Butler-Volmer é a da pequena conversão da espécie eletroativa nas densidades de corrente baixas, o que leva à uniformidade da concentração nas proximidades do eletrodo. Esta hipótese deixa de ser válida quando as densidades de corrente são elevadas, pois então o consumo da espécie eletroativa nas vizinhanças do eletrodo provoca um gradiente de concentração. A difusão da espécie para o eletrodo é um processo lento e pode ser o determinante da velocidade. Para se ter uma certa corrente será necessária uma grande sobretensão. Este efeito é a **polarização de concentração** e a sua contribuição à sobretensão do eletrodo é a **sobretensão de polarização**, η^c.

Imaginemos o caso em que a polarização de concentração domine todos os processos cinéticos que envolvem o par redox M^{z+}, M, com a redução $M^{z+} + ze^- \rightarrow M$. Nas condições de corrente nula, a densidade de corrente líquida é zero e o potencial do eletrodo está relacionado com a atividade dos íons em solução, a, pela equação de Nernst (Eq. 10.35):

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF}\ln a \qquad (29.42)$$

Conforme comentamos, a cinética dos eletrodos é estudada, normalmente, na presença de grande excesso de eletrólito

suporte, de modo que o coeficiente médio de atividade se mantenha aproximadamente constante. Então, se o coeficiente de atividade na relação $a = \gamma c$ for constante, podemos incluí-lo em E e escrever o **potencial formal**, $E°$, do eletrodo como

$$E° = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF}\ln\gamma \qquad [29.43]$$

Então, o potencial de eletrodo é

$$E = E° + \frac{RT}{zF}\ln c \qquad (29.44)$$

Quando o eletrodo está gerando corrente, a concentração do íon ativo no plano externo de Helmholtz é c' e o potencial do eletrodo passa a

$$E' = E° + \frac{RT}{zF}\ln c' \qquad (29.45)$$

A sobretensão de concentração é, então,

$$\eta^c = E' - E = \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{c'}{c}\right) \qquad (29.46)$$

Vamos admitir que a concentração da solução seja c até uma distância δ do plano externo de Helmholtz e que caia linearmente até c' no plano. Esta **camada de difusão de Nernst** está esquematizada na Fig. 29.17. A espessura da camada de Nernst (que nos casos representativos é de 0,1 mm, e depende fortemente das condições do escoamento hidrodinâmico provocado por agitação da solução ou pelas correntes de convecção) é muito diferente da espessura da dupla camada elétrica (que é de menos de 1 nm, nos casos típicos, e não se altera pela agitação). O gradiente de concentração na camada de Nernst é

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c' - c}{\delta} \qquad (29.47)$$

Este gradiente provoca uma corrente de íons na direção do eletrodo, que restaura a concentração dos cátions à medida que forem sendo reduzidos. O fluxo (molar), J, é proporcional ao gradiente de concentração, e a lei de Fick nos dá (Seção 24.4)

$$J = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \qquad (29.48)$$

Portanto, o fluxo de partículas na direção do eletrodo é

$$J = D\frac{c - c'}{\delta} \qquad (29.49)$$

A densidade de corrente catódica no sentido do eletrodo é igual ao produto do fluxo de partículas pela carga por mol de íons, zF:

$$j = zFJ = zFD\frac{c - c'}{\delta} \qquad (29.50)$$

Para o par $[Fe(CN)_6]^{2-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$, por exemplo, $z = 1$, mas para o par Fe^{3+}/Fe, $z = 3$. A velocidade de difusão máxima através da camada de Nernst ocorre quando o gradiente de concentração for o maior possível, isto é, quando $c' = 0$. Esta concentração ocorre quando um elétron de um íon, que se difunde através da camada, supera a barreira de ativação e entra no metal do eletrodo. A densidade de corrente não pode exceder a **densidade de corrente limite**, j_{lim}, dada por

$$j_{lim} = zFJ_{lim} = \frac{zFDc}{\delta} \qquad (29.51)$$

Fig. 29.17 Num modelo simples da camada de difusão de Nernst, a concentração varia linearmente entre o seio da solução e o plano externo de Helmholtz. A espessura da camada depende fortemente da forma de escoamento do fluido. Observe que a camada de difusão é muito mais espessa em relação ao PEH do que como está exibida na figura.

Exemplo 29.3
Cálculo da densidade de corrente limite

Calcule a densidade de corrente limite, a 298 K, para um eletrodo mergulhado numa solução de Cu^{2+}(aq) 0,10 M, sem agitação, tendo uma espessura da camada de difusão da ordem de 0,3 mm.

Método Para usar a Eq. 29.51 é preciso estimar D a partir da condutividade iônica $\lambda = 107$ S cm² mol^{-1} (Tabela 24.4) e da equação de Nernst-Einstein (Eq. 24.81).

Exemplo 29.3 *(continuação)*
Resposta Como $\lambda = z^2F^2D/RT$, a Eq. 29.51 pode ser escrita na forma

$$j_{\text{lim}} = \frac{cRT\lambda}{zF\delta}$$

Portanto, com $\delta = 0{,}3$ mm, $c = 0{,}10$ mol L^{-1}, $z = 2$ e $T = 298$ K, obtemos $j_{\text{lim}} = 5$ mA cm^{-2}. Este resultado implica que a corrente no sentido de um eletrodo com a área de 1 cm^2 não pode exceder 5 mA nesta solução (sem agitação).

Exercício proposto 29.4
Calcule a densidade de corrente limite no eletrodo $Ag(s)|Ag^+(aq)$ numa solução de $Ag^+(aq)$ 0,010 M, a 298 K. Considere $\delta = 0{,}03$ mm.

[5 mA cm^{-2}]

A Eq. 29.50 mostra que a relação entre a concentração c' e a densidade de corrente na dupla camada é

$$c' = c - \frac{j\delta}{zFD} \tag{29.52}$$

Então, à medida que a densidade de corrente aumenta, a concentração cai e fica menor do que no seio da solução. Esta queda de concentração é pequena quando o coeficiente de difusão for grande, pois então os íons são muito móveis e substituem rapidamente os que forem removidos no eletrodo.

Finalmente, se entrarmos com a Eq. 29.52 na Eq. 29.46 teremos as seguintes expressões para a sobretensão em termos da densidade de corrente ou vice-versa:

$$\eta^c = \frac{RT}{zF}\ln\left(1 - \frac{j\delta}{zcFD}\right)$$
$$j = \frac{zcFD}{\delta}(1 - e^{zf\eta^c}) \tag{29.53}$$

(b) Técnicas experimentais

Na Fig. 29.18 está ilustrada a resposta numa experiência de **voltametria com varredura linear**. Inicialmente, o valor absoluto do potencial é baixo e a corrente catódica se deve à migração dos íons na solução. Quando o potencial se aproxima do potencial de redução do soluto, a corrente catódica aumenta. Logo depois de o potencial ter ultrapassado o potencial de redução, a corrente aumenta e se estabiliza no seu valor-limite (determinado pela Eq. 29.51). Esta corrente-limite é proporcional à molaridade da espécie reduzida, e então é possível determinar esta molaridade pela altura do patamar da corrente acima da linha de base da curva. Na **voltametria diferencial pulsada**, a corrente é medida antes e depois da aplicação de um pulso de potencial. A resposta é proporcional à derivada da curva que se obtém na voltametria com varredura linear (Fig. 29.19). A área subentendida pela curva (efetivamente, a integral da derivada mostrada na ilustração) é proporcional à concentração da espécie reduzida.

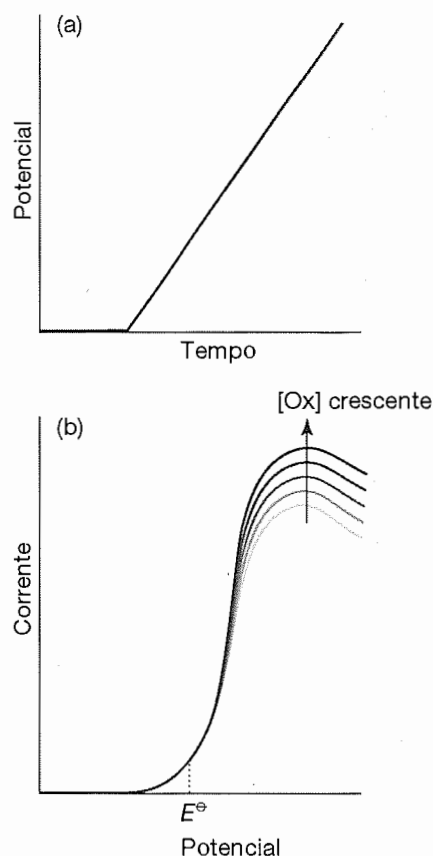



Fig. 29.18 (a) Variação do potencial com o tempo e (b) a curva de resposta da corrente contra o potencial numa voltametria com varredura linear. O valor-limite da densidade de corrente é proporcional à concentração da espécie eletroativa (por exemplo, [Ox]) na solução.

Na **voltametria cíclica**, o potencial do eletrodo ativo varia conforme uma função em dente de serra e acompanha-se a variação da corrente. A Fig. 29.20 mostra um gráfico típico da resposta. A forma da curva, inicialmente, é semelhante à da curva da voltametria com varredura linear, mas depois de o potencial passar pelo máximo e começar a cair há uma rápida modificação da corrente em virtude da elevada concentração da espécie oxidável nas proximidades do eletrodo. Esta concentração é fruto da etapa redutora do pulso de potencial. Depois, quando o potencial atinge o valor necessário para oxidar a espécie reduzida, aparece corrente anódica significativa até se completar a oxidação e a corrente retornar ao zero.

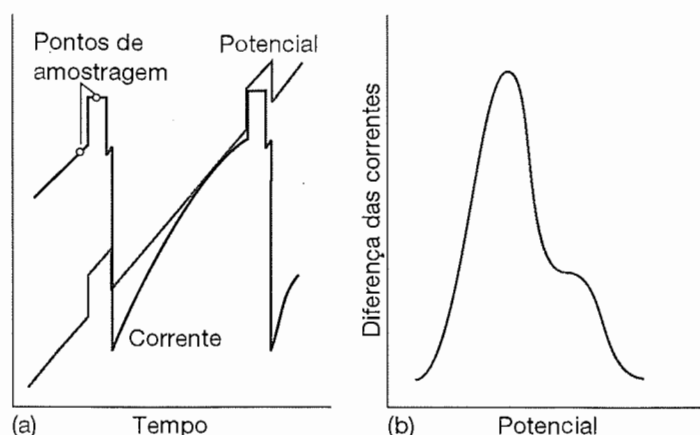



Fig. 29.19 Gráficos da voltametria diferencial pulsada. (a) O potencial varia linearmente à medida que a gota de mercúrio na extremidade de um capilar aumenta de raio imersa na solução e depois é pulsada, como mostra a curva mais clara. A corrente resultante aparece na curva escura e é mostrada nos dois pontos assinalados. (b) A resposta é plotada como a diferença das correntes nos dois pontos contra o potencial E.

Quando a reação de redução no eletrodo pode ser invertida, como é o caso do par redox $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, o voltamograma cíclico é quase simétrico em relação ao potencial padrão do par (como na Fig. 29.20b). O pulso de potencial principia com o $[Fe(CN)_6]^{3-}$ na solução. Quando o potencial se aproxima do $E^{\ominus}$ do par redox, o $[Fe(CN)_6]^{3-}$ nas vizinhanças do eletrodo é reduzido e a corrente começa a circular. À medida que o potencial continua a se alterar, esta corrente catódica diminui, pois todo o $[Fe(CN)_6]^{3-}$ nas proximidades do eletrodo foi reduzido e a corrente atingiu o seu valor-limite. O potencial, então, retorna linearmente ao seu valor inicial, e a série de eventos é a inversa, com o $[Fe(CN)_6]^{4-}$ formado na etapa inicial sendo oxidado. O pico da corrente localiza-se no outro lado de $E^{\ominus}$, de modo que pela posição dos dois picos da curva é possível identificar a espécie ativa e o seu respectivo potencial padrão, como indicado na ilustração.

A forma da curva proporciona informações sobre a cinética dos processos nos eletrodos, e a modificação da respectiva forma, quando a velocidade de mudança do potencial se altera, dá informações sobre as velocidades dos processos. Por exemplo, se o pico correspondente à fase de retorno do potencial em dente de serra estiver faltando, a oxidação (ou a redução) é irreversível. A aparência da curva depende, também, da velocidade da varredura, pois se as variações de potencial forem muito rápidas certos processos podem não ter tempo para se desenvolver. O exemplo seguinte ilustra esse tipo de análise.

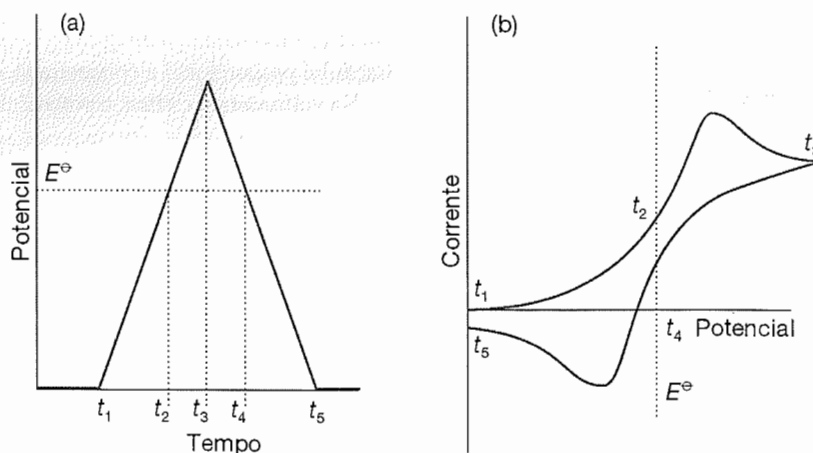
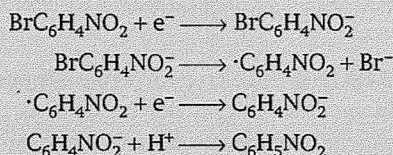



Fig. 29.20 (a) A variação do potencial contra o tempo e (b) a curva da corrente contra o potencial numa voltametria cíclica.

Exemplo 29.4
Análise de uma experiência de voltametria cíclica

Acredita-se que a eletrorredução do *p*-bromonitrobenzeno em amônia líquida ocorre de acordo com o seguinte mecanismo:

$$BrC_6H_4NO_2 + e^- \longrightarrow BrC_6H_4NO_2^-$$
$$BrC_6H_4NO_2^- \longrightarrow \cdot C_6H_4NO_2 + Br^-$$
$$\cdot C_6H_4NO_2 + e^- \longrightarrow C_6H_4NO_2^-$$
$$C_6H_4NO_2^- + H^+ \longrightarrow C_6H_5NO_2$$

Sugira a forma que se pode esperar, com base nesse mecanismo, para o voltamograma cíclico.

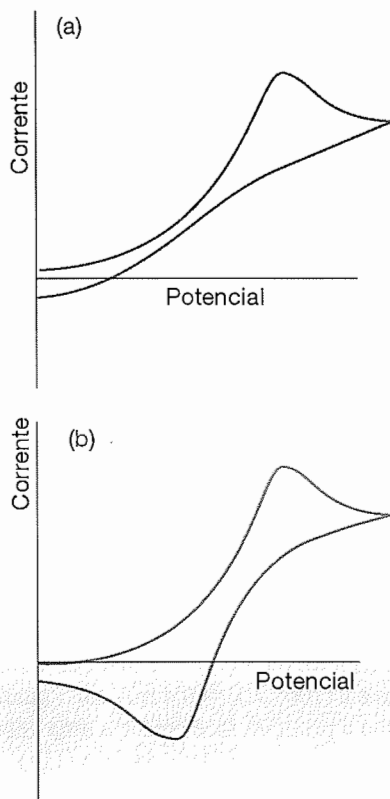



Fig. 29.21 (a) Quando uma etapa não-reversível tem tempo para ocorrer, o voltamograma cíclico pode não ter o pico de oxidação ou de redução invertido. (b) Se a velocidade de varredura aumenta, é possível que ocorra a etapa de retorno antes de a etapa irreversível ter oportunidade de intervir; obtém-se então um voltamograma "reversível" típico.

Exemplo 29.4 *(continuação)*

Método Veja as etapas que, provavelmente, são reversíveis na escala de tempo da varredura de potencial. Estes processos contribuem com curvas simétricas para o gráfico final. Os processos irreversíveis levam a formas assimétricas pela impossibilidade de ocorrência de redução (ou de oxidação). É possível, porém, que com uma varredura muito rápida não haja tempo para a reação de um intermediário. Será então observada a forma de uma curva reversível.

Resposta Em velocidades de varredura baixa, a segunda reação tem tempo de ocorrer, e se observará uma curva típica de redução com dois elétrons; não haverá pico de oxidação na segunda metade do ciclo, pois o produto, $C_6H_5NO_2$, não pode se oxidar (Fig. 29.21a). Com a varredura rápida, a segunda reação não tem tempo de ocorrer antes de a oxidação do intermediário $BrC_6H_4NO_2^-$ principiar a ocorrer durante a varredura reversa. Logo, o voltamograma terá a forma típica de uma redução reversível por um elétron (Fig. 29.21b).

Exercício proposto 29.5
Sugira uma interpretação do voltamograma da Fig. 29.22. O material eletroativo é o ClC_6H_4CN em solução ácida. Depois da redução a $ClC_6H_4CN^-$, o radical aniônico pode formar, irreversivelmente, o C_6H_5CN.

$$[ClC_6H_4CN + e^- \rightleftharpoons ClC_6H_4CN^-,$$
$$ClC_6H_4CN^- + H^+ + e^- \longrightarrow C_6H_5CN + Cl^-,$$
$$C_6H_5CN + e^- \rightleftharpoons C_6H_5CN^-]$$

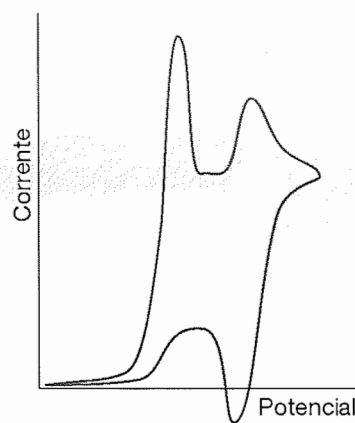
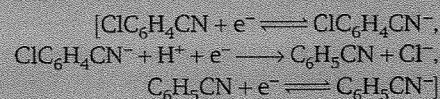



Fig. 29.22 Voltamograma cíclico pertinente ao Exercício proposto 29.5.

29.6 ELETRÓLISE

Para que haja a circulação de corrente através de uma célula eletrolítica e a ocorrência de uma reação não-espontânea, a diferença de potencial externa aplicada à célula deve ser maior do que o potencial de corrente nula por um valor no mínimo igual à **sobretensão da célula**. Esta sobretensão é igual à soma das sobretensões de cada eletrodo e da queda ôhmica na célula (isto é, IR_s, onde R_s é a resistência interna) devido à passagem de corrente. É possível que o potencial extra necessário para se ter uma reação em velocidade significativa seja grande quando a densidade de corrente de troca nos eletrodos for pequena. Pelas mesmas razões, uma pilha galvânica em operação proporciona potencial menor do que o potencial correspondente à corrente nula. Nesta seção veremos como analisar os dois aspectos da sobretensão.

Numa eletrólise, a velocidade de desprendimento de gás ou de deposição de um metal pode ser estimada pela equação de Butler-Volmer e por tabelas de densidades de correntes de troca. A densidade de corrente de troca depende da natureza da superfície do eletrodo e se altera durante a eletrodeposição de um metal sobre outro. Uma regra aproximada afirma que desprendimento de gás ou deposição de metal significativos só ocorrem se a sobretensão for maior do que cerca de 0,6 V.

Exemplo 29.5
Cálculo das velocidades relativas de eletrólise

Deduza uma expressão para as velocidades relativas de eletrodeposição e de desprendimento de hidrogênio numa solução em que é possível a ocorrência das duas reações.

Método Podemos calcular a razão entre as correntes catódicas usando a Eq. 29.40. Para simplificar o resultado, admitimos a igualdade dos coeficientes de transferência.

Resposta Se j' for a densidade de corrente da eletrodeposição e se j for a do desprendimento de hidrogê-

Exemplo 29.5 *(continuação)*
nio, e se j_0' e j_0 forem as densidades de corrente de troca correspondentes, a Eq. 29.40 leva a:

$$\frac{j'}{j} = \frac{j_0'}{j_0} e^{(\eta-\eta')\alpha f}$$

Comentário Esta equação mostra que a deposição do metal é favorecida por uma densidade de corrente de troca grande e também por uma sobretensão de desprendimento de hidrogênio elevada (de modo que $\eta - \eta'$ é positivo e grande). Observe que $\eta < 0$ para um processo catódico, de modo que $-\eta' > 0$.

Exercício proposto 29.6
Deduza uma expressão para a razão mencionada, no exemplo anterior, quando o desprendimento de hidrogênio for limitado pelo transporte através da camada de difusão.

$[j'/j = (\delta j_0'/cFD)e^{-\alpha\eta' f}]$

A Tabela 29.1 mostra que é ampla a faixa de variação das correntes de troca num eletrodo metal/hidrogênio. As menores são as do chumbo e do mercúrio. O valor de 1 pA cm^{-2} corresponde à substituição de uma monocamada de átomos sobre o eletrodo uma vez em cada 5 anos. Num destes sistemas, para que seja intenso o desprendimento de hidrogênio, a sobretensão tem que ser elevada. Na platina (densidade de corrente de troca de 1 mA cm^{-2}), a substituição de uma monocamada de átomos ocorre a cada 0,1 s, e então o desprendimento de gás é abundante, com sobretensão relativamente baixa.

A densidade de corrente de troca depende também da face do cristal que estiver exposta. Na deposição do cobre sobre cobre, por exemplo, tem-se $j_0 = 1$ mA cm^{-2} quando a face da deposição é a (100), e $j_0 = 0{,}4$ mA cm^{-2} quando a face é a (111). Então a primeira face cresce a uma velocidade 2,5 vezes maior do que a velocidade da face (111).

29.7 CÉLULAS GALVÂNICAS EM OPERAÇÃO

Numa pilha em operação (ou seja, que não está balanceada contra um potencial externo), a sobretensão leva a um potencial menor do que sob condições de corrente nula. Além disso, o potencial de uma pilha em operação deve diminuir quando a corrente gerada aumenta, pois a operação da pilha não é reversível e não pode proporcionar o trabalho máximo.

(a) Os potenciais das pilhas em operação

Vamos analisar a pilha $M|M^+(aq)||M'^+(aq)|M'$ e ignorar as complicações provenientes das junções líquidas. O potencial de operação da pilha é

$$E' = \Delta\phi_R - \Delta\phi_L \qquad (29.54)$$

Como os potenciais dos eletrodos gerando corrente diferem dos potenciais em corrente nula pelas sobretensões correspondentes, podemos escrever

$$\Delta\phi_X = E_X + \eta_X \qquad (29.55)$$

onde X identifica o eletrodo da esquerda (L) ou o da direita (R). O potencial da pilha gerando corrente é então

$$E' = E + \eta_R - \eta_L \qquad (29.56a)$$

Para evitar confusão sobre os sinais (η_R é negativo e η_L é positivo) e enfatizar que a 2pilha em operação tem um potencial menor do que em corrente nula, vamos escrever esta expressão como

$$E' = E - |\eta_R| - |\eta_L| \qquad (29.56b)$$

em que E é o potencial da pilha na corrente nula. Deste potencial devemos subtrair a diferença de potencial da queda ôhmica IR_s, em que R_s é a resistência interna da pilha:

$$E' = E - |\eta_R| - |\eta_L| - IR_s \qquad (29.57)$$

A parcela ôhmica é uma contribuição à irreversibilidade da pilha — pois é uma parcela de dissipação térmica — e por isso o sinal de IR_s é tal que sempre reduz o potencial no sentido do zero.

Dada uma corrente I, as sobretensões da Eq. 29.57 podem ser calculadas pela equação de Butler-Volmer. Simplificaremos as equações admitindo que as áreas, A, dos eletrodos são iguais, que só um elétron seja transferido na etapa determinante da velocidade em cada eletrodo, que os coeficientes de transferência sejam iguais a 0,5 e que é razoável usar o limite das sobretensões elevadas na equação de Butler-Volmer. Assim, pelas Eqs. 29.40 e 29.57, encontramos

$$E' = E - IR_s - \frac{4RT}{F}\ln\left(\frac{I}{A\bar{j}}\right) \qquad \bar{j} = (j_{0L}j_{0R})^{1/2} \qquad (29.58)$$

em que j_{0L} e j_{0R} são densidades de corrente de troca de cada eletrodo.

A sobretensão de concentração também contribui para diminuir o potencial da pilha. Se admitirmos o modelo da camada de difusão de Nernst para cada eletrodo, a variação de potencial dada pela polarização de concentração é dada pela Eq. 29.53 como

$$E' = E - \frac{RT}{zF}\ln\left\{\left(1 - \frac{I}{Aj_{\text{lim,L}}}\right)\left(1 - \frac{I}{Aj_{\text{lim,R}}}\right)\right\} \qquad (29.59)$$

Esta contribuição soma-se à Eq. 29.58 para se ter uma expressão completa (mas ainda aproximada) do potencial da pilha que fornece a corrente I:

$$E' = E - IR_s - \frac{2RT}{zF}\ln g(I)$$

com

$$g(I) = \left(\frac{I}{A\bar{j}}\right)^{2z}\left\{\left(1 - \frac{I}{Aj_{\text{lim,L}}}\right)\left(1 - \frac{I}{Aj_{\text{lim,R}}}\right)\right\}^{1/2} \qquad (29.60)$$

Esta equação depende de muitos parâmetros. Um exemplo da sua forma geral aparece na Fig. 29.23. Observe a diminuição muito rápida do potencial quando a corrente é elevada e estiver nas proximidades do valor-limite correspondente a um dos eletrodos.

Uma vez que a potência, P, de uma pilha em operação é dada por IE', tem-se pela Eq. 29.60,

$$P = IE - I^2R_s - \frac{2IRT}{zF}\ln g(I) \qquad (29.61)$$

A primeira parcela no segundo membro é a potência da pilha operando no potencial de corrente nula. A segunda parcela é a da potência dissipada como calor pela resistência do eletrólito. A terceira parcela é a da diminuição do potencial da pilha provocada pela geração da corrente.

A Fig. 29.23 mostra a dependência geral entre a potência e a corrente gerada na pilha (curva mais escura). O máximo

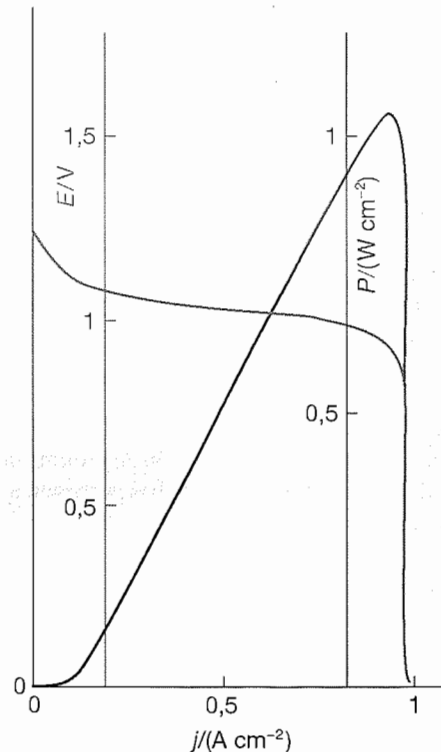
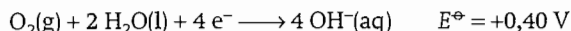



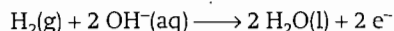
Fig. 29.23 Gráfico do potencial de uma pilha em operação e a corrente na pilha (linha escura) e da potência contra a corrente (linha clara), correspondentes às Eqs. 29.60 e 29.61. Observe a grande perda de potência logo depois do máximo.

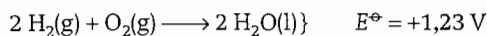
de potência é conseguido pouco antes de a polarização de concentração obstar a operação da pilha. Informação deste tipo é indispensável para se conseguir operar em condições ótimas os dispositivos eletroquímicos ou para melhorar o desempenho de cada um.

(b) Pilhas a combustível

Uma pilha a combustível opera como pilha galvânica convencional, mas os reagentes são injetados à medida que são necessários e não fazem parte integrante da montagem. Exemplo importante e fundamental de pilha a combustível é a pilha a hidrogênio-oxigênio utilizada nas missões Apollo à Lua (Fig. 29.24). Um dos eletrólitos que se usam é o hidróxido de potássio em solução aquosa concentrada, a 200 °C e sob pressão de 20-40 atm; os eletrodos são de níquel poroso na forma de folhas de material pulverizado e comprimido. A reação do catodo é a redução

$$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq) \qquad E^\ominus = +0{,}40\ \text{V}$$

e a reação do anodo é a oxidação

$$H_2(g) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + 2\,e^-$$

Na redução tem-se $E^\ominus = -0{,}83$ V. Como a reação da pilha

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)\} \qquad E^\ominus = +1{,}23\ \text{V}$$

é exotérmica e espontânea, é menos favorável termodinamicamente a 200 °C do que a 25 °C. Por isso, o potencial da pilha é mais baixo na temperatura mais alta. A pressão elevada, porém, contrabalança o efeito do aumento da temperatura, e a 200 °C e 40 atm tem-se $E \approx +1{,}2$ V.

Uma vantagem do sistema hidrogênio-oxigênio é a grande densidade de corrente de troca da reação com o hidrogênio. Infelizmente, a reação com o oxigênio tem uma densidade de corrente de troca de apenas 0,1 nA cm^{-2}, o que limita a corrente da pilha. A maneira de contornar esta dificuldade é ter uma superfície catalítica (para aumentar j_0) com grande área superficial. Um tipo bem desenvolvido de célula a combustível usa o ácido fosfórico como eletrólito e opera com hidrogênio e ar a 200 °C. O hidrogênio provém da reação de reforma do gás natural. A potência de baterias destas pilhas já chegou a 10 MW. As pilhas com eletrólito de carbonato fundido a cerca de 600 °C podem operar diretamente com o gás natural. Também se trabalha com eletrólitos sólidos. Encontra-se entre eles um tipo que tem um condutor iônico polimérico como eletrólito a cerca de 100 °C. Estas pilhas, porém, só operam com êxito com hidrogênio muito puro. As pilhas com óxidos iônicos condutores, sólidos, operam a cerca de 1000 °C e podem trabalhar diretamente com hidrocarbonetos como combustíveis.

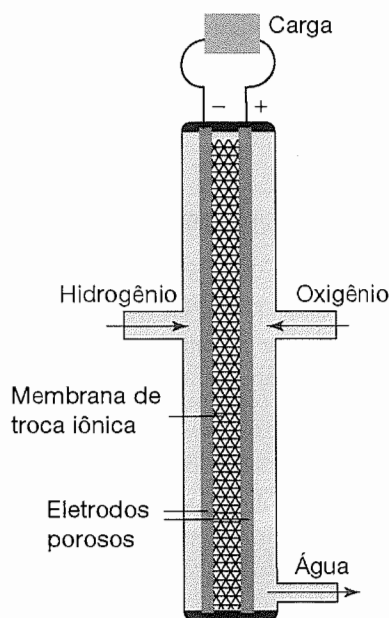



Fig. 29.24 Pilha a combustível de hidrogênio e oxigênio. Na prática, usam-se várias pilhas acopladas numa bateria.

Os acumuladores eletroquímicos operam como pilhas galvânicas ao gerar corrente elétrica e como células eletrolíticas ao serem carregadas por uma fonte externa. A bateria de chumbo com eletrólito ácido é dispositivo bem antigo, bastante apropriado para operar o motor de arranque de automóveis (é o único de que se dispõe). Durante a carga, a reação catódica é a redução do Pb^{2+} e a sua deposição como chumbo sobre um eletrodo de chumbo. A deposição prevalece sobre a redução do ácido a hidrogênio, pois a densidade de corrente de troca desta última reação, sobre o chumbo, é muito pequena. A reação anódica durante a carga é a da oxidação do Pb(II) a Pb(IV), que se deposita como o óxido PbO_2. Na descarga, as duas reações são invertidas. Em virtude de as densidades de corrente de troca serem muito elevadas, a descarga pode ser muito rápida, e esta é a razão de a bateria de chumbo gerar grande corrente quando solicitada.

29.8 CORROSÃO

A possibilidade termodinâmica da corrosão fica bem assinalada pela comparação entre os potenciais padrões da redução do Fe,

$$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E^\ominus = -0{,}44\ \text{V}$$

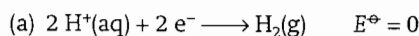
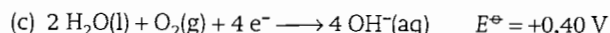
com os valores de uma das seguintes meias-reações:

Em solução ácida:

(a) $2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E^\ominus = 0$

(b) $4\,H^+(aq) + O_2(g) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E^\ominus = +1{,}23$ V

Em solução alcalina:

(c) $2\ H_2O(l) + O_2(g) + 4\ e^- \longrightarrow 4\ OH^-(aq) \qquad E^\ominus = +0{,}40\ V$

Como os potenciais padrões dos três pares redox acima são mais positivos que o $E^\ominus$ (Fe^{2+}/Fe), qualquer deles pode provocar a oxidação do ferro a ferro(II). Os potenciais citados são todos padrões e se alteram com o pH do meio. Para os dois primeiros temos:

$$E(a) = E^\ominus(a) + (RT/F)\ln a(H^+) = -(0{,}059\ V)pH$$

$$E(b) = E^\ominus(b) + (RT/F)\ln a(H^+) = 1{,}23\ V - (0{,}059\ V)pH$$

As expressões anteriores permitem estimar o pH em que haverá tendência de o ferro se oxidar (veja Cap. 10). A discussão termodinâmica da corrosão somente indica se há ou não tendência à corrosão. Se houver esta tendência, é preciso investigar a cinética dos processos para ver se avançará com velocidade significativa.

A Fig. 29.25a esquematiza um modelo de corrosão. Podemos imaginá-lo como uma gota de água ligeiramente ácida (ou alcalina), com um pouco de oxigênio dissolvido, em contato com o metal. O oxigênio na solução das bordas da gota, onde a concentração de O_2 é mais alta do que no restante, é reduzido pelos elétrons cedidos pelo ferro e provenientes de uma certa área A. Estes elétrons são substituídos por outros liberados na reação $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$, que se passa numa área A' sob a região interna da gota, pobre em oxigênio. A gota atua, portanto, como se fosse uma pilha galvânica em curto-circuito (Fig. 29.25b).

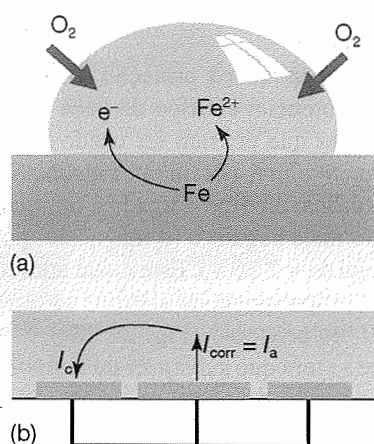



Fig. 29.25 (a) Versão simplificada do processo de corrosão, com uma gotícula de água que é mais rica em oxigênio dissolvido nas bordas do que na massa interna. O ferro se oxida na região interna, cedendo elétrons que são transportados através do metal (b) O modelo pode ser imaginado como uma pilha eletroquímica em curto-circuito.

A velocidade da corrosão é medida pela corrente de íons metálicos que abandonam a superfície do metal na região anódica. Este fluxo de íons gera uma **corrente de corrosão**, I_{corr}, que pode ser identificada como uma corrente anódica, I_a. Mostramos na *Justificativa* seguinte que a corrente de corrosão está relacionada com o potencial da pilha do par de corrosão pela equação

$$I_{corr} = \bar{j}_0\bar{A}e^{fE/4} \qquad \bar{j}_0 = (j_0 j_0')^{1/2} \qquad \bar{A} = (AA')^{1/2} \qquad (29.62)$$

JUSTIFICATIVA 29.3

Uma vez que qualquer corrente que circule na região anódica deve acabar por circular na região catódica, a corrente catódica, I_c, e a anódica, I_a, devem ser ambas iguais à corrente de corrosão. Em termos da densidade de corrente j no sítio da oxidação e da densidade de corrente j' no sítio da redução, podemos escrever:

$$I_{corr} = jA = j'A' = (jj'AA')^{1/2} = \bar{j}\bar{A} \qquad \bar{j} = (jj')^{1/2} \qquad \bar{A} = (AA')^{1/2} \qquad (29.63)$$

Aproveitamos agora a equação de Butler-Volmer para exprimir as densidades de corrente em termos das sobretensões. Vamos admitir que estas sobretensões sejam suficientemente elevadas para justificar as equações no limite de sobretensões altas (Eqs. 29.38 e 29.40), que a sobretensão de polarização possa ser desprezada, que a etapa determinante da velocidade do processo seja a da transferência de um único elétron e que os coeficientes de transferência sejam 0,5. Uma vez que a gotinha é tão pequena, admitiremos também que seja desprezível a diferença de potencial entre as regiões anódica e catódica da solução. Além disso, como as duas regiões estão curto-circuitadas pelo metal, o potencial do metal é o mesmo em ambas regiões, e, portanto, a diferença de potencial entre o metal e a solução é a mesma nas duas. Vamos simbolizar esta diferença por $\Delta\phi_{corr}$. As sobretensões nas duas regiões são, portanto,

$$\eta = \Delta\phi_{corr} - \Delta\phi \qquad \eta' = \Delta\phi_{corr} - \Delta\phi'$$

e as densidades de corrente são

$$j = j_0 e^{\eta f/2} = j_0 e^{f\Delta\phi_{corr}/2} e^{-f\Delta\phi/2}$$

$$j' = j_0' e^{-\eta' f/2} = j_0' e^{-f\Delta\phi_{corr}/2} e^{f\Delta\phi'/2}$$

Substituindo estas expressões na equação da I_{corr} e com a diferença $\Delta\phi' - \Delta\phi$ substituída pela diferença dos potenciais do eletrodo E, temos a Eq. 29.62.

O efeito da densidade de corrente de troca na velocidade de corrosão pode ser evidenciado no caso do ferro em contato com água acidificada. Termodinamicamente, qualquer das duas reações de redução do hidrogênio ou do oxigênio,

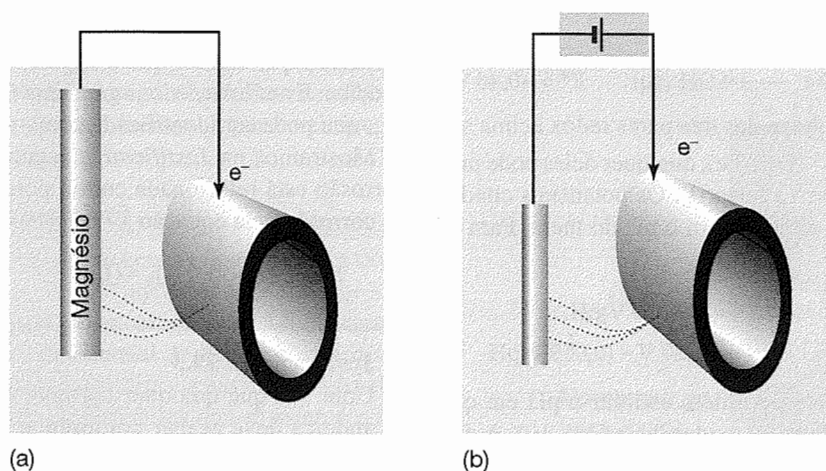



Fig. 29.26 (a) Na proteção catódica, um anodo de metal fortemente redutor é sacrificado em benefício da integridade do corpo a ser protegido (por exemplo, um oleoduto, uma ponte, um navio). (b) Na proteção catódica com potencial impresso, os elétrons são fornecidos por uma fonte externa, de modo que o corpo protegido não se oxida. As curvas pontilhadas simbolizam a parte do circuito que passa pelo solo.

mencionadas no início da seção, pode ser eficaz. Porém, a densidade da corrente de troca da redução do oxigênio sobre o ferro é de apenas 10^{-14} A cm^{-2}, enquanto a da redução do hidrogênio é 10^{-6} A cm^{-2}. É esta a reação que predomina no processo cinético, e o ferro, em meio ácido, é corroído com o desprendimento de hidrogênio.

Se as densidades de correntes de troca das reações de corrosão forem semelhantes, a Eq. 29.62 prediz que a velocidade de corrosão será elevada se E for grande. Isto é, a corrosão será rápida quando os pares oxidante e redutor tiverem potenciais de eletrodo muito diferentes.

São muitas as técnicas para inibir a corrosão. Vemos pela Eq. 29.62 que a velocidade de corrosão depende das superfícies expostas. Se ou A ou A9 for nula, então a densidade de corrente é nula. Esta conclusão aponta para um método trivial, embora bastante eficiente, de diminuir a corrosão — o recobrimento da superfície por uma película inerte, como a de uma tinta, que impede o contato com o ar úmido. A tinta também aumenta a resistência da solução entre as zonas anódica e catódica da superfície. Infelizmente, esta proteção pode ter resultados desastrosos se a tinta for porosa. O oxigênio tem acesso à superfície do metal, através dos poros, e a corrosão avança sob a película de tinta. Outra forma de revestimento da superfície é a **galvanização**, o recobrimento da peça de ferro por película de zinco. Como o potencial padrão do zinco é $-0,76$ V, mais negativo do que o do ferro, a corrosão do zinco é termodinamicamente favorecida diante da do ferro e este não se corrói (a película de zinco se mantém intacta por estar protegida por uma camada de óxido hidratado). O revestimento do ferro pelo estanho leva a uma rápida corrosão do ferro se a superfície for exposta por um arranhão, pois então o par redox do estanho ($E^{\ominus} = -0,14$ V) oxida o par redox do ferro ($E^{\ominus} = -0,44$ V). Alguns óxidos são cineticamente inertes, pois aderem à superfície metálica e formam uma camada impermeável sobre amplo intervalo de pH. Esta **passivação**, ou proteção cinética, pode ser imaginada como uma maneira de diminuir as correntes de troca pela selagem da superfície. Assim, o alumínio é inerte em contato com o ar, embora o seu potencial seja muito negativo ($-1,66$ V).

Outro método de fazer a proteção contra a corrosão é o de alterar o potencial elétrico da peça a proteger retirando os elétrons que possam ser usados na redução do oxigênio sem envolver, porém, a oxidação do metal. Na **proteção catódica**, o corpo é ligado a um metal com potencial padrão mais negativo (o magnésio, por exemplo, com o potencial de $-2,36$ V). Este metal atua como **anodo de sacrifício**, proporcionando elétrons ao ferro e oxidando-se a Mg^{2+} no processo (Fig. 29.26a). Um bloco de magnésio que se tem que substituir de tempos em tempos é muito mais barato do que o navio, a edificação ou o oleoduto, que são protegidos da corrosão pelo sacrifício do magnésio. Na **proteção catódica com potencial impresso** (Fig. 29.26b), uma fonte externa proporciona os elétrons e elimina a possibilidade de o ferro ceder os seus elétrons e oxidar-se.

CONCEITOS IMPORTANTES

Tranferência de elétrons em sistemas homogêneos

☐ espécie eletroativa, uma espécie sujeita à oxidação ou à redução

☐ densidade de corrente, j, o fluxo de carga através de uma região; a corrente elétrica dividida pela área da região

29.1 Teoria dos processos de transferência de elétrons

☐ energia de Gibbs de ativação,

$$\Delta^{\ddagger}G = (\Delta_r G^{\ominus} + \lambda)^2/4\lambda$$

☐ energia de reorganização, a variação de energia associada aos rearranjos moleculares que devem ocorrer para que DA possa se converter à geometria de equilíbrio de D^+A^-

☐ constante de velocidade de transferência de elétrons,

$$k_{te} = (2\langle H_{DA}\rangle^2/h)(\pi^3/4\lambda RT)^{1/2}\, e^{-\Delta^{\ddagger}G/RT},$$
$$\langle H_{DA}\rangle^2 = \langle H^{\circ}_{DA}\rangle^2 e^{-\beta r}$$

29.2 Resultados experimentais

☐ testes experimentais,

$$\ln k_{te} = -\beta r + \text{constante},$$
$$\ln k_{te} = -(1/4\lambda)(\Delta_r G^{\ominus})^2 - \tfrac{1}{2}\Delta_r G^{\ominus} + \text{constante}$$

☐ região invertida, condições sob as quais a constante de velocidade diminui à medida que a reação se torna mais exoérgica

Transferência de elétrons em sistemas heterogêneos

29.3 A interface eletrodo-solução

☐ dupla camada elétrica, uma camada carregada na superfície do eletrodo e uma camada com carga oposta, próxima àquela, na solução

☐ diferença de potencial Galvani, a diferença de potencial entre o eletrodo metálico e o seio da solução

☐ modelo de Helmholtz, um modelo de dupla camada, no qual os íons solvatados dispõem-se sobre a superfície do eletrodo metálico, dela separados pelas respectivas esferas de hidratação

☐ plano externo de Helmholtz (PEH), a camada externa de cargas

☐ plano interno de Helmholtz (PIH), a camada interna de cargas

☐ modelo de Gouy-Chapman, um modelo de dupla camada, onde a camada externa é difusa

☐ dupla camada difusa, uma camada interna de cargas e uma atmosfera iônica difusa externa

☐ modelo de Stern, um modelo de dupla camada, no qual os íons mais próximos do eletrodo são dispostos num plano rígido e os íons que estão fora desse plano são dispersos como no modelo de Gouy-Chapman

☐ modelo de Grahame, um modelo que adiciona um plano interno de Helmholtz ao modelo de Stern

☐ potencial externo, o potencial afastado da superfície, que varia muito pouco com a distância

☐ potencial interno, o potencial no interior do eletrodo metálico

☐ potencial de superfície, a diferença entre os potenciais interno e externo

☐ potencial eletroquímico, o potencial químico de um íon na presença de um potencial elétrico, $\bar{\mu} = \mu + zF\phi$

29.4 A velocidade da transferência de carga

☐ densidade de corrente catódica, a densidade de corrente devida à redução, $j_c = Fk_c[\text{Ox}]$

☐ densidade de corrente anódica, a densidade de corrente devida à oxidação,

$$j_a = Fk_a[\text{Red}]$$

☐ coeficiente de transferência, o parâmetro α em

$$\Delta^{\ddagger}G_c = \Delta^{\ddagger}G_c(0) + \alpha F\Delta\phi$$

☐ densidade de corrente de troca, j_0, a densidade de corrente catódia ou anódica em sobretensão nula

☐ sobretensão, a diferença entre o potencial e o potencial de corrente nula

☐ equação de Butler-Volmer,

$$j = j_0\{e^{-(1-\alpha)f\eta} - e^{\alpha f\eta}\},\ f = F/RT$$

☐ limite nas sobretensões baixas,

$$F\eta/RT \ll 1,\ \eta = RTj/j_0$$

☐ limite nas sobretensões altas,

$$F\eta/RT \gg 1,\ \ln j = \ln j_0 + (1-\alpha)f\eta$$

- ☐ gráfico de Tafel, um gráfico do logaritmo da densidade de corrente contra a sobretensão
- ☐ eletrodo de trabalho, o eletrodo (condutor de corrente) de interesse
- ☐ contra-eletrodo, um eletrodo condutor de corrente que completa o circuito com o eletrodo de trabalho
- ☐ eletrodo de referência, o eletrodo em relação ao qual o potencial do eletrodo de trabalho é medido

29.5 Voltametria

- ☐ voltametria, uma técnica em que se mede a corrente à medida que o potencial do eletrodo é modificado
- ☐ cronopotenciometria, uma técnica na qual se mede o potencial à medida que a intensidade da corrente se altera
- ☐ eletrodo não-polarizável, um eletrodo que tem o potencial insensível, ou quase insensível, à intensidade da corrente
- ☐ eletrodo polarizável, um eletrodo que tem potencial muito dependente da corrente
- ☐ polarização de concentração, difusão lenta de uma espécie para o eletrodo
- ☐ sobretensão de polarização, a sobretensão devida à polarização de concentração
- ☐ potencial formal,

$$E^{\circ\prime} = E^{\ominus} + (RT/zF)\ln \gamma$$

- ☐ camada de difusão de Nernst, a região próxima ao eletrodo, onde a concentração da solução cai do seu valor no seio da solução a um outro valor no plano de Helmholtz
- ☐ densidade de corrente limite,

$$j_{\text{lim}} = zFDc/\delta$$

- ☐ voltametria com varredura linear, a observação da variação da corrente à medida que o potencial do eletrodo varia linearmente com o tempo
- ☐ voltametria diferencial pulsada, uma técnica na qual a corrente é medida antes e depois da aplicação de um pulso de potencial
- ☐ voltametria cíclica, a observação da variação da corrente à medida que o potencial do eletrodo varia na forma de um dente de serra

29.6 Eletrólise

- ☐ sobretensão da célula, a soma das sobretensões dos dois eletrodos e da queda ôhmica devido à passagem de corrente pelo eletrólito

29.7 Células galvânicas em operação

- ☐ potencial de uma pilha em operação,

$$g(I) = (I/A\bar{j})^{2z}\{(1 - I/Aj_{\text{lim,L}})(1 - I/Aj_{\text{lim,R}})\}^{-1/2}$$

- ☐ potência gerada pela pilha em operação,

$$P = IE - I^2R_s - (2IRT/zF)\ln g(I)$$

- ☐ pilha a combustível, uma célula galvânica convencional onde os reagentes são injetados à medida do necessário

29.8 Corrosão

- ☐ corrente de corrosão, uma corrente proporcional à velocidade com a qual os íons metálicos abandonam uma superfície metálica na região anódica durante a corrosão

$$I_{\text{corr}} = \bar{j}_0\bar{A}e^{fE/4}$$

- ☐ galvanização, recobrimento do ferro com uma camada protetora de zinco
- ☐ passivação, procedimento de proteção no qual a superfície metálica é coberta com uma camada de óxidos do metal
- ☐ proteção catódica, uma procedimento onde o objeto a ser protegido é ligado a um metal com potencial padrão mais negativo
- ☐ anodo de sacrifício, um metal que fornece seus próprios elétrons e se oxida no processo
- ☐ proteção catódica com potencial impresso, um procedimento de proteção onde uma célula externa fornece os elétrons, eliminando a necessidade do metal protegido transferir os seus próprios elétrons

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Artigos de interesse geral

R. Adžić and E.B. Yeager, Electrochemistry. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **5**, 223. VCH, New York (1993).

J.L. Anderson, L.A. Coury, Jr., and J. Leddy, Dynamic electrochemistry: methodology and application. *Anal. Chem.* **72**, 4497 (2000).

J. Andraos, How mathematics figures in chemistry: some examples. *J. Chem. Educ.* **76**, 258 (1999).

V.L. Davidson, What controls the rate of interprotein electron transfer reactions. *Acc. Chem. Res.* **33**, 87 (2000).

A.T. Hubbard, Electrochemistry at well-characterized surfaces. *Chem. Rev.* **88**, 633 (1988).

C.C. Page, C.C. Moser, X. Chen, and P.L. Dutton, Natural engineering

principles of electron tunnelling in biological oxidation-reduction. *Nature* **402**, 47 (1999).

R. Parsons, Electrical double layer: Recent experimental and theoretical developments. *Chem. Rev.* **90**, 813 (1990).

R.M. Wightman and D.O. Wipf, High-speed cyclic voltammetry. *Acc. Chem. Res.* **23**, 64 (1990).

J.R. Winkler, Electron tunneling pathways in proteins. *Curr. Op. Chem. Biol.* 4, 192 (2000).

R. Ziessel, Photoinduced energy or electron transfer in supramolecular systems: applications to molecular wires and light-harvesting sensors. *J. Chem. Educ.* 74, 673 (1997).

Textos e fontes de dados e informações

C.H. Bamford, C.F. Tipper, and R.G. Compton (ed.), *Comprehensive chemical kinetics*, Vols. 1-38. Elsevier, Amsterdam (1969–2001).

A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications.* Wiley, New York (2000).

R.S. Berry, S.A. Rice, and J. Ross, *Physical chemistry.* Oxford University Press (2000).

J.O'M. Bockris, R.E. White, and B.E. Conway (ed.), *Modern aspects of electrochemistry.* Vol. 33. Plenum, New York (1999).

J.O'M. Bockris and S.U.M. Khan, *Surface electrochemistry: a molecular level approach.* Plenum, New York (1993).

C.M.A. Brett and A.M.O. Brett, *Electrode potentials.* Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press (1998).

D.R. Crow, *Principles and applications of electrochemistry.* Stanley Thornes, Cheltenham (1994).

A.C. Fisher, *Electrode dynamics.* Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press (1998).

M.G. Fontanna and R.W. Staehle (ed.), *Advances in corrosion science and technology.* Plenum, New York (1980).

C.H. Hamann, W. Vielstich, and A. Hammett, *Electrochemistry.* Wiley-VCH, New York (1998).

J. Koryta, *Ions, electrodes, and membranes.* Wiley, New York (1991).

A.M. Kuznetsov and J. Ulstrup, *Electron transfer in chemistry and biology: an introduction to the theory.* Wiley, New York (1998).

D. Linden (ed.), *Handbook of batteries and cells.* McGraw-Hill, New York (1984).

S.R. Logan, *Chemical kinetics.* Longman, Harlow (1996).

C.D.S. Tuck, *Modern battery construction.* Ellis Horwood, New York (1991).

EXERCÍCIOS

Questões teóricas

29.1 (a) Discuta como os fatores, citados a seguir, determinam a taxa de transferência de elétrons em sistemas homogêneos: a distância entre o doador e o aceitador de elétrons, a energia de reorganização de espécies ativas redox e o meio adjacente.

29.1 (b) Consulte a literatura atual a respeito da transferência de elétrons, em ambientes biológicos, e escreva uma revisão crítica da evidência experimental pró e contra a existência de trajetos específicos através de ligações covalentes e ligações de hidrogênio, que otimizam a taxa de transferência de elétrons nas proteínas.

29.2 (a) Discuta as principais características estruturais da dupla camada elétrica.

29.2 (b) Defina os termos e limite a generalidade das seguintes expressões:

(a) $j = j_0 f\eta$, (b) $j = j_0 e^{(1-\alpha)f\eta}$, e (c) $j = -j_0 e^{-\alpha f\eta}$.

29.3 (a) Estabeleça a distinção entre a dupla camada elétrica e a camada de difusão de Nernst.

29.3 (b) Discuta a técnica de voltametria cíclica e explique a forma característica de um voltamograma cíclico, tal como os apresentados nas Figs. 29.20 e 29.21.

29.4 (a) Discuta os princípios de operação de uma pilha a combustível.

29.4 (b) Discuta as origens químicas da corrosão e as estratégias úteis para sua prevenção.

Exercícios numéricos

29.5 (a) Para um par de doador e aceitador de elétrons, $H_{AB} = 0{,}03$ cm^{-1}, $\Delta_r G^\ominus = -0{,}182$ eV, e $k_{te} = 30{,}5$ s^{-1}, a 298 K. Estime o valor da energia de reorganização.

29.5 (b) Para um par doador-aceitador de elétrons, $k_{te} = 2{,}02 \times 10^5$ s^{-1} para $\Delta_r G^\ominus = -0{,}665$ eV. A energia padrão da reação de Gibbs altera-se para $\Delta_r G^\ominus = -0{,}975$ eV quando um substituinte é adicionado ao aceitador de elétrons e a constante de velocidade para transferência de elétrons altera-se para $k_{te} = 3{,}33 \times 10^6$ s^{-1}. Os experimentos foram realizados a 298 K. Supondo-se que a distância entre o doador e o aceitador é a mesma em ambos os experimentos, estime os valores de H_{AB} e λ.

29.6 (a) Para um par doador-aceitador de elétrons, $k_{te} = 2{,}02 \times 10^5$ s^{-1} quando $r = 1{,}11$ nm, e $k_{te} = 2{,}02 \times 10^5$ s^{-1} quando $r = 1{,}23$ nm. Supondo-se que T, $\Delta_r G^\ominus$ e λ são os mesmos em ambos os experimentos, estime o valor de β.

29.6 (b) Referindo-se ao exercício anterior, estime o valor de k_{te} quando $r = 1{,}48$ nm.

29.7 (a) O modelo da dupla camada de Helmholtz é equivalente a um capacitor de placas planas e paralelas. A diferença de potencial entre as faces da dupla camada é dada por $\Delta\phi = \sigma d/\varepsilon$, onde d é a

distância entre as faces e σ é a densidade superficial de carga. Admitindo que este modelo seja válido em soluções salinas concentradas, calcule o valor do campo elétrico na superfície da sílica numa solução de NaCl(aq) 5,0 M, quando a densidade superficial de carga é de 0,10 C m^{-2}.

29.7 (b) Com referência ao exercício anterior, calcule o valor do campo elétrico na superfície da sílica numa solução de NaCl(aq) 4,5 M, quando a densidade superficial de carga é de 0,12 C m^{-2}.

29.8 (a) Num certo eletrodo, em contato com uma solução aquosa dos íons M^{3+} e M^{4+}, a 25 °C, o coeficiente de transferência é de 0,39. A densidade de corrente é de 55,0 mA cm^{-2}, quando a sobretensão é 125 mV. Qual a sobretensão necessária para a densidade de corrente ser 75 mA cm^{-2}?

29.8 (b) Num certo eletrodo, em contato com uma solução aquosa dos íons M^{2+} e M^{3+}, a 25 °C, o coeficiente de transferência é de 0,42. A densidade de corrente é de 17,0 mA cm^{-2}, quando a sobretensão é 105 mV. Qual a sobretensão necessária para a densidade de corrente ser 72 mA cm^{-2}?

29.9 (a) Determine a densidade de corrente de troca a partir das informações dadas no Exercício 29.8a.

29.9 (b) Determine a densidade de corrente de troca usando as informações dadas no Exercício 29.8b.

29.10 (a) Como primeira aproximação, podemos considerar que só existe desprendimento significativo de gás ou deposição sensível de metal numa eletrólise se a sobretensão for maior do que cerca de 0,6 V. Para ilustrar esta regra, determine o efeito que o aumento da sobretensão de 0,40 V para 0,60 V tem sobre a densidade de corrente na eletrólise de NaOH(aq) 1,0 M, que é 1,0 mA cm^{-2} a 0,4 V e 25 °C. Considere $\alpha = 0,5$.

29.10 (b) Determine o efeito que o aumento da sobretensão de 0,50 V para 0,60 V tem sobre a densidade de corrente na eletrólise do NaOH(aq) 1,0 M, que é 1,22 mA cm^{-2} a 0,50 V e 25 °C. Considere $\alpha = 0,50$.

29.11 (a) Com a densidade de corrente de troca e o coeficiente de transferência da reação $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ sobre níquel, a 25 °C, que figuram na Tabela 29.1, determine qual a densidade de corrente necessária para se ter uma sobretensão de 0,20 V calculada a partir da: (a) equação de Butler-Volmer e (b) equação de Tafel. A validade da aproximação de Tafel é afetada nas sobretensões mais elevadas (de 0,4 V e acima desta)?

29.11 (b) Com a densidade de corrente de troca e o coeficiente de transferência da reação $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ sobre platina, a 25 °C, que figuram na Tabela 29.1, determine a densidade de corrente necessária para se ter uma sobretensão de 0,30 V calculada a partir da: (a) equação de Butler-Volmer e (b) equação de Tafel. A validade da aproximação de Tafel é afetada nas sobretensões mais elevadas (de 0,4 V e acima desta)?

29.12 (a) Estime a densidade de corrente-limite num eletrodo em que a concentração dos íons Ag^+ é 2,5 mmol L^{-1}, a 25°C. A espessura da camada de difusão de Nernst é de 0,40 mm. A condutividade iônica do íon Ag^+, a 25 °C, é de 6,19 mS m^2 mol^{-1} a diluição infinita.

29.12 (b) Estime a densidade de corrente-limite num eletrodo em que a concentração dos íons Mg^{2+} é de 1,5 mmol L^{-1}, a 25 °C. A espessura da camada de difusão de Nernst é de 0,32 mm. A condutividade iônica do íon Mg^{2+}, a diluição infinita e 25 °C, é de 10,60 mS m^2 mol^{-1}.

29.13 (a) Uma solução de $CdSO_4$(aq) 0,10 M é eletrolisada entre um catodo de cádmio e um ânodo de platina, com uma densidade de corrente igual a 1,00 mA cm^{-2}. A sobretensão de hidrogênio é de 0,60 V. Qual será a concentração dos ions Cd^{2+} quando começa o desprendimento de H_2 no catodo? Admita que os coeficientes de atividade são unitários.

29.13 (b) Uma solução de $FeSO_4$(aq) 0,10 M é eletrolisada entre um catodo de magnésio e um ânodo de platina, com a densidade de corrente igual a 1,50 mA cm^{-2}. A sobretensão de hidrogênio é de 0,60 V. Qual será a concentração dos íons Fe^{2+} quando começa o desprendimento de H_2 no catodo? Admita que os coeficientes de atividade são unitários.

29.14 (a) Na descarga do H_2 sobre platina, a densidade de corrente de troca é, nos casos típicos, de 0,79 mA cm^{-2}, a 25 °C. Qual a densidade de corrente num eletrodo, quando a sobretensão for de (a) 10 mV, (b) 100 mV, (c) −5,0 V? Considere $\alpha = 0,5$.

29.14 (b) A densidade de corrente de troca no eletrodo $Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}$ é de 2,5 mA cm^{-2}. O potencial padrão do eletrodo é +0,77 V. Calcule a corrente num eletrodo com área de superfície de 1,0 cm^2 em função do potencial do eletrodo. Admita que a atividade dos dois íons é igual à unidade.

29.15 (a) Imagine que o potencial do eletrodo seja fixado em 1,00 V. A densidade de corrente de troca é de $6,0 \times 10^{-4}$ A cm^{-2} e $\alpha = 0,50$. Calcule a densidade de corrente, quando a razão entre as atividades $a(Fe^{3+})/a(Fe^{2+})$ varia entre 0,1 e 10,0, a 25 °C.

29.15 (b) Imagine que o potencial do eletrodo seja fixado em 0,50 V. Calcule a densidade de corrente, quando a razão entre as atividades $a(Cr^{3+})/a(Cr^{2+})$ varia de 0,1 até 10,0, a 25 °C.

29.16 (a) Estime a sobretensão necessária para sustentar uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} num eletrodo Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+}, quando a atividade média dos dois íons é $\alpha = 0{,}10$.

29.16 (b) Estime a sobretensão necessária para sustentar uma densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} num eletrodo Pt | Ce^{4+},Ce^{3+}, quando a atividade média de ambos os íons é de $\alpha = 0{,}010$. Considere $j_0 = 6{,}0 \times 10^{-4}$ A cm^{-2}, $\alpha = 0{,}50$.

29.17 (a) Quantos elétrons ou prótons são transportados através da dupla camada, por segundo, quando cada um dos eletrodos a seguir está em equilíbrio: Pt,H_2 | H^+, Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+} e Pb,H_2 | H^+? A área de cada eletrodo é de 1,0 cm^2 e a temperatura é de 25 °C. Estime o número de vezes por segundo que um átomo da superfície do eletrodo participa de uma transferência de elétrons, admitindo que um átomo do eletrodo ocupa cerca de $(280\ pm)^2$ da superfície.

29.17 (b) Quantos elétrons ou prótons passam através da dupla camada, por segundo, quando os eletrodos Cu,H_2 | H^+ e Pt | Ce^{4+},Ce^{3+} estão em equilíbrio, a 25 °C? Em cada eletrodo a área superficial é de 1,0 cm^2. Estime o número de vezes por segundo que um átomo da superfície do eletrodo participa de uma transferência de elétrons, admitindo que o átomo de um eletrodo ocupa uma área de $(260\ pm)^2$ da superfície.

29.18 (a) Qual a resistência efetiva, a 25 °C, da interface de um eletrodo, quando a sobretensão é pequena? Estime essa resistência para 1,0 cm^2 de superfície (a) do eletrodo Pt,H_2 | H^+ e (b) do eletrodo Hg,H_2 | H^+.

29.18 (b) Avalie a resistência, a 25 °C, da interface de um eletrodo: (a) Pb,H_2 | H^+ e (b) Pt | Fe^{2+},Fe^{3+}, com área de 1,0 cm^2.

29.19 (a) Descreva o que ocorre quando um eletrodo de platina numa solução aquosa de íons Cu^{2+} e Zn^{2+}, ambos na atividade unitária, opera como o catodo de uma célula eletrolítica.

29.19 (b) Descreva o que acontece quando um eletrodo de platina é o catodo de uma célula eletrolítica cujo eletrólito tem os íons Fe^{2+} e Ni^{2+}, ambos na atividade unitária.

29.20 (a) Quais as condições que possibilitam que um metal seja depositado de uma solução aquosa ácida sem que haja desprendimento significativo de hidrogênio, a 293 K? Por que a prata pode ser depositada a partir de uma solução aquosa de nitrato de prata?

29.20 (b) A sobretensão do hidrogênio sobre o cádmio é cerca de 1 V e a densidade de corrente 1 mA cm^{-2}. Por que o cádmio pode ser depositado a partir de uma solução aquosa de sulfato de cádmio?

29.21 (a) A densidade de corrente de troca da descarga do H^+ sobre o zinco é cerca de 50 pA cm^{-2}. O zinco pode ser depositado a partir de uma solução aquosa de um sal de zinco em que o íon está na atividade unitária?

29.21 (b) O potencial padrão do eletrodo Zn^{2+} | Zn é de −0,76 V, a 25 °C. A densidade de corrente de troca da descarga do H^+ sobre a platina é de 0,79 mA cm^{-2}. O zinco pode ser depositado sobre platina à temperatura mencionada? (Considere as atividades como sendo unitárias.)

29.22 (a) O magnésio pode ser depositado sobre o zinco a partir de uma solução ácida com a atividade igual à unidade, a 25 °C?

29.22 (b) O ferro pode ser depositado sobre o cobre a partir de uma solução ácida com a atividade unitária, a 25 °C?

29.23 (a) Calcule a diferença de potencial máxima (em corrente nula) de uma pilha de níquel-cádmio e a potência máxima possível da pilha ao gerar corrente de 100 mA, a 25 °C.

29.23 (b) Calcule a diferença de potencial máxima (em corrente nula) de uma pilha de chumbo-ácido, e a potência máxima possível quando a pilha estiver gerando 100 mA, a 25 °C.

29.24 (a) Estime o limite termodinâmico do potencial, em corrente nula, de pilhas a combustível que operam com (a) hidrogênio e oxigênio e (b) metano e ar. Utilize as informações sobre a energia de Gibbs que figuram na *Seção de Dados*, e admita que os reagentes estão nos respectivos estados padrões, a 25 °C.

29.24 (b) Calcule o limite termodinâmico do potencial, em corrente nula, de pilhas a combustível operando com propano e ar. Use as informações sobre a energia de Gibbs que figuram na *Seção de Dados*, e admita que os reagentes estão em seus estados padrões, a 25 °C.

29.25 (a) A densidade de corrente de corrosão j_{corr} num ânodo de ferro é de 1,0 A m^{-2}. Qual a velocidade de corrosão em milímetros por ano? Admita corrosão uniforme.

29.25 (b) A densidade de corrente de corrosão j_{corr} num ânodo de zinco é de 2,0 A m^{-2}. Qual a velocidade de corrosão em milímetros por ano? Admita corrosão uniforme.

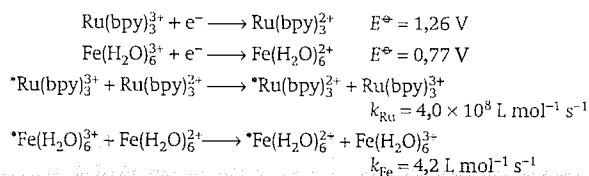
PROBLEMAS†

Problemas numéricos

29.1 Considere a reação $D + A \rightleftharpoons D^+ + A^-$ com a constante de equilíbrio $K = k_{12}/k_{21} = [D^+][A^-]/[D][A]$, em que k_{12} e k_{21} são, respectivamente, as constantes de velocidade *bimolecular* para formação dos íons livres D^+ e A^- e para regeneração das espécies neutras livres D e A. A constante de velocidade k_{12} é diferente da constante de velocidade unimolecular, k_{te}, da Eq. 29.1b, que representa a transferência de elétrons dentro de um complexo DA para formar um complexo D^+A^-. A constante k_{12} pode ser determinada experimentalmente ou pode ser prevista pela *relação cruzada de Marcus*

$$k_{12} = (k_{11}k_{22}Kf)^{1/2}$$

onde k_{11} e k_{22} são as constantes de velocidade experimentais para os processos de autotroca de elétrons $^*D + D^+ \rightarrow {}^*D^+ + D$ e $^*A + A^+ \rightarrow {}^*A^+ + A$, respectivamente, e f é uma função de K, k_{11}, k_{22}, e das freqüências de colisão (veja uma dedução dessa equação no Problema 29.14). Os asteriscos são utilizados para distinguir entre duas moléculas da mesma espécie. É comum fazer a suposição de que $f \approx 1$. Empregue a forma aproximada da relação de Marcus para estimar a constante de velocidade para a reação $Ru(bpy)_3^{3+} + Fe(H_2O)_6^{2+} \rightarrow Ru(bpy)_3^{2+} + Fe(H_2O)_6^{3+}$, onde "bpy" significa 4,4′-bipiridina. Os dados seguintes são úteis:

$$Ru(bpy)_3^{3+} + e^- \longrightarrow Ru(bpy)_3^{2+} \qquad E^\ominus = 1{,}26\ V$$
$$Fe(H_2O)_6^{3+} + e^- \longrightarrow Fe(H_2O)_6^{2+} \qquad E^\ominus = 0{,}77\ V$$
$$^*Ru(bpy)_3^{3+} + Ru(bpy)_3^{2+} \longrightarrow {}^*Ru(bpy)_3^{2+} + Ru(bpy)_3^{3+} \qquad k_{Ru} = 4{,}0 \times 10^8\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$$
$$^*Fe(H_2O)_6^{3+} + Fe(H_2O)_6^{2+} \longrightarrow {}^*Fe(H_2O)_6^{2+} + Fe(H_2O)_6^{3+} \qquad k_{Fe} = 4{,}2\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

29.2 Foram observadas num experimento as seguintes densidades de corrente num eletrodo de $Pt|H_2|H^+$, em H_2SO_4 diluído, a 25 °C. Estime α e j_0 para o eletrodo.

η/mV	50	100	150	200	250
j/(mA cm^{-2})	2,66	8,91	29,9	100	335

Considerando o mesmo conjunto de magnitudes, mas de sinal oposto, determine como a densidade de corrente neste eletrodo depende da sobretensão?

29.3 O potencial padrão do chumbo é −126 mV e o do estanho, −136 mV, respectivamente, a 25 °C, e as sobretensões das respectivas deposições são próximas de zero. Quais serão suas atividades relativas para garantir deposição simultânea a partir de uma mistura?

29.4 A densidade de corrente-limite da reação $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$, num eletrodo de platina, a 25 °C, é de 28,9 μA cm^{-2}, quando a concentração do KI é de $6{,}6 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}. O coeficiente de difusão do I_3^- é de $1{,}14 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1}. Qual a espessura da camada de difusão?

29.5 A estimativa da potência de uma pilha em condições operacionais, e do respectivo potencial, é bastante difícil. Porém, a Eq. 29.61 resume, de forma aproximada, alguns dos parâmetros envolvidos. Numa primeira etapa para utilizar essa expressão, identifique todas as grandezas que dependem das concentrações iônicas. Exprima E em termos das concentrações e das condutividades dos íons presentes na pilha. Estime esses parâmetros para $Zn(s)|ZnSO_4(aq)||CuSO_4(aq)|Cu(s)$. Admita que os eletrodos têm 5 cm^2 de área e estão separados por 5 cm. Ignore a diferença de potencial e a resistência na junção líquida. Considere a concentração como sendo 1 mol L^{-1}, a temperatura de 25 °C e omita os coeficientes de atividade. Faça o gráfico de E em função da corrente gerada. No mesmo gráfico, lance a potência da pilha. A que corrente corresponde o máximo de potência?

29.6 Considere uma pilha na qual a corrente é controlada pela ativação. Mostre que a corrente correspondente à potência máxima pode ser estimada no gráfico de $\log(I/I_0)$ e de $c_1 - c_2 I$ contra I (sendo $I_0 = A^2 j_0 j_0'$ e c_1 e c_2 duas constantes), buscando o ponto de interseção das curvas. Faça esta análise com a pilha do Problema 29.5, ignorando todas as sobretensões de concentração.

29.7‡ J. Konya (*J. Electroanal. Chem.* **84**, *83* (1977)) investigou a velocidade de deposição do ferro, v, na superfície de um eletrodo de ferro, mergulhado em uma solução aquosa de Fe^{2+}, em função do potencial E relativo ao eletrodo padrão de hidrogênio. Os valores na tabela seguinte baseiam-se nos dados obtidos com um eletrodo de 9,1 cm^2 de área de superfície em contato com uma solução de concentração 1,70 μmol L^{-1} em Fe^{2+}. (a) Admitindo co-

† Os problemas com o símbolo ‡ foram propostos por Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady.

eficientes de atividade unitários, calcule o potencial de corrente nula do catodo Fe^{2+}/Fe e a sobretensão em cada valor do potencial de operação. (b) Calcule a densidade de corrente catódica, j_c, pela velocidade de deposição do Fe^{2+} em cada valor de E. (c) Verifique até onde os dados obedecem à equação de Tafel e calcule a densidade de corrente de troca.

v/(pmol s^{-1})	1,47	2,18	3,11	7,26
$-E$/mV	702	727	752	812

29.8‡ A espessura da dupla camada difusa, segundo o modelo de Gouy-Chapman, é dada pela Eq. 22.50. Com esta equação, calcule a espessura e faça o gráfico correspondente em função da concentração e do tipo de eletrólito, a 25 °C. Como exemplos, considere soluções aquosas de NaCl e de Na_2SO_4, com as concentrações variando de 0,1 até 100 mmol L^{-1}.

29.9‡ V. V. Losev e A. P. Pchel'nikov (*Soviet Electrochem.* **6**, *34* (1970)) obtiveram os seguintes dados de corrente e voltagem, em relação a um eletrodo padrão de hidrogênio, num ânodo de índio.

$-E$/V	0,388	0,365	0,350	0,335
j/(A m^{-2})	0	0,590	1,438	3,507

Com estes dados calcule o coeficiente de transferência e a densidade de corrente de troca. Qual a densidade da corrente catódica, quando o potencial é de 0,365 V?

29.10‡ As reações redox das quinonas foram objeto de muitos estudos durante anos e continuam a interessar aos eletroquímicos. Um estudo relativamente recente é o de E. Kariv, J. Hermolin e E. Gileadi (*Electrochim. Acta* **16**, 1437 (1971)) sobre a metona (1,1-dimetil-3,5-cicloexanediona). Os dados de corrente e voltagem para a redução desse composto (M) em butanol anidro num eletrodo de mercúrio são:

$-E$/V	1,50	1,58	1,63	1,72	1,87	1,98	≥ 2,10
j/(A m^{-2})	10	30	50	100	200	250	290

(a) Os dados ajustam-se bem à equação empírica de Tafel? (b) Os autores afirmam que o produto é o dímero HMMH formado pelo seguinte mecanismo:

(1) $M(sol) \rightleftharpoons M(ads)$

(2) $M(ads) + H^+ + e^- \rightleftharpoons MH(ads)$

(3) $MH(ads) + MH(ads) \rightleftharpoons HMMH$

Estão identificados os reagentes em solução (sol) e adsorvidos (ads). O mecanismo ajuda a explicar os dados de corrente e voltagem?

29.11‡ Considere um processo de transferência de um elétron para o qual a transferência é a determinante da velocidade. (a) Faça um gráfico que demonstre a dependência que as densidades de corrente relativas j_a/j_0, j_c/j_0, e j/j_0 têm em relação à sobretensão. Esta é a curva de polarização. Como a variação do coeficiente de transferência afeta a curva de polarização? (b) Faça um gráfico de Tafel mostrando ambas as densidades de corrente, anódica e catódica, para o processo $Ce^{4-} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ no eletrodo de platina. Admita que a transferência de elétrons é a determinante da velocidade. Explique a metodologia gráfica que se usa em um gráfico de Tafel de dados experimentais para avaliação do coeficiente de transferência e da densidade de corrente de troca. Faça um gráfico que ilustre a metodologia.

29.12‡ Um estudo clássico da sobretensão de hidrogênio é o de H. Bowden e T. Rideal (*Proc. Roy. Soc.* **A120**, 59 (1928)), que mediram a sobretensão do desprendimento de H_2 com um eletrodo de mercúrio em soluções aquosas diluídas de H_2SO_4, a 25 °C. Determine a densidade de corrente de troca e o coeficiente de transferência, α, a partir dos dados que eles obtiveram:

j/(mA m^{-2})	2,9	6,3	28	100	250	630	1650	3300
η/V	0,60	0,65	0,73	0,79	0,84	0,89	0,93	0,96

Explique os desvios em relação aos resultados esperados da equação de Tafel.

29.13‡ A descrição analítica da cinética redox reversível num eletrodo estacionário está bem estabelecida (R.S. Nicholson e I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964)). Para um experimento de voltametria de varredura linear com uma velocidade constante de varredura do potencial, v, a partir de $E_{inicial}$, a equação para densidade de corrente num eletrodo plano não-reativo, em que existe difusão linear para o eletrodo e a partir deste, é:

$$j(x) = zFc_{Ox}(\pi D_{Ox} zfv)^{1/2}\chi(x)$$

onde $x = (E_{inicial} - E)zf$, $f = RT/F$, e

$$\chi(x) = \frac{1}{\pi x^{1/2}(1+\gamma\theta)} + \frac{1}{4\pi}\int_0^x \frac{1}{(x-y)^{1/2}\cosh^2(\frac{1}{2}\{\ln(\gamma\theta) - y\})}\,dy$$

$$\gamma = \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2} \qquad \theta = e^{f(E_{inicial} - E^{\circ\prime})}$$

Distante do eletrodo, as concentrações são c_{Ox} e $c_{Red} = 0$; no eletrodo $j_{Ox} = -j_{Red}$. (a) Simule o voltamograma de transferência reversível de elétrons para a redução Ti^{3+}/Ti^{2+}. Use $c_{Ox} = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} e $\nu = 10$ mV s^{-1}. Discuta as propriedades físicas e químicas que provocam as variações de densidade de corrente mostradas pela simulação. De que forma os valores de D_{Ox} e υ afetam o voltamograma? (b) Considere E_{pc} como o potencial catódico de pico do voltamograma. Demonstre que $Epc \approx E^{\circ\prime} - (28{,}5 \text{ mV})/z$ e $E_p/_2 - E_{pc} \approx 56{,}5$ mV. Enumere todos os critérios experimentais da reversibilidade que são sugeridos por esta simulação. $E_{p/2}$ é o potencial em que $j = 1/2j(E_{pc})$ e $E^{\circ\prime}$ é o potencial formal padrão na força iônica da solução.

Problemas teóricos

29.14 Deduza a forma aproximada da relação de Marcus, $k_{12} = (k_{11}k_{22}K)^{1/2}$ (Problema 29.1), através das seguintes etapas. (a) Utilize a Eq. 29.4 para escrever expressões para $\Delta^{\ddagger}G_{12}$, $\Delta^{\ddagger}G_{11}$ e $\Delta^{\ddagger}G_{22}$, tendo em mente que $\Delta_r G^{\ominus} = 0$ para as reações de autotroca de elétrons. (b) Admita que a energia de reorganização λ_{12} para a reação $D + A \rightleftharpoons D^+ + A^-$ é a média das energias de reorganização λ_{11} e λ_{12} das reações de autotroca de elétrons. A seguir, mostre que, no limite de pequeno $\Delta_r G^{\ominus}$, ou $\Delta_r G^{\ominus} \ll \lambda_{12}$,

$$\Delta^{\ddagger}G_{12} = \frac{\Delta^{\ddagger}G_{11} + \Delta^{\ddagger}G_{22} + \Delta_r G_{12}^{\ominus}}{2}$$

onde $\Delta_r G_{12}^{\ominus}$ é a energia de Gibbs padrão para a reação $D + A \rightleftharpoons D^+ + A^-$. (c) Utilize a Eq. 29.2 para escrever expressões para k_{11} e k_{22}. (d) Empregue a Eq. 29.2 e o resultado anterior para escrever uma expressão para k_{12}. (e) Conclua a dedução usando os resultados da parte (c), a relação $K = e^{-\Delta_r G_{12}^{\ominus}/RT}$, e admitindo que todos os termos $\kappa\nu$, que podem ser interpretados como freqüências de colisão, são idênticos.

29.15 Se $\alpha = 0{,}5$, a interface de um eletrodo é incapaz de retificar corrente alternada, pois a curva da densidade de corrente é simétrica em torno de $\eta = 0$. Quando $\alpha \neq 0{,}5$, o valor da densidade de corrente depende do sinal da sobretensão e é possível conseguir um certo grau de "retificação faradaica". Vamos imaginar que a sobretensão varia conforme $\eta = \eta_0 \cos \omega t$. Deduza a expressão da corrente média (sobre um ciclo) em função de α e depois confirme se esta corrente média é nula quando $\alpha = 0{,}5$. Em cada caso, trabalhe com o limite de η_0 pequeno, mas faça a aproximação até a segunda ordem em $\eta_0 F/RT$. Calcule a corrente contínua média, a 25 °C, num eletrodo de platina e hidrogênio de 1,0 cm^2, com $\alpha = 0{,}38$, quando a sobretensão varia entre ± 10 mV, a uma freqüência de 50 Hz.

29.16 Agora, imagine que a sobretensão, embora oscile, esteja sempre na região de sobretensão alta. Qual será a forma da onda da corrente que passa pela interface do eletrodo, se a sobretensão varia linear e periodicamente (como uma forma de onda de dente de serra) entre η_- e η_+ em torno de η_0? Considere $\alpha = 0{,}5$.

29.17 Deduza a expressão da densidade de corrente num eletrodo em que o processo cinético é controlado pela difusão e a η_c é conhecida. Faça o gráfico de j/j_L em função de η_c. Que alterações aparecerão, se as correntes forem aniônicas?

Aplicações: à biologia e à engenharia química

29.18 Uma estratégia útil para o estudo da transferência de elétrons em proteínas consiste em anexar uma espécie eletroativa à superfície da proteína e, então, medir k_{te} entre a espécie anexada e um co-fator da proteína eletroativa. J.W. Winkler e H.B. Gray (*Chem. Rev.* **92**, 369 (1992)) resumem dados para um citrocromo *c* (Boxe 10.1) modificado pela substituição do ferro Heme por um íon de zinco, resultando numa metade zinco-porfirina (ZnP) no interior da proteína, e pela anexação de um complexo iônico de rutênio a um aminoácido histidina superficial. A distância entre as extremidades das espécies eletroativas foi, dessa forma, fixada em 1,23 nm. Os autores usaram uma variedade de complexos iônicos de rutênio, com diferentes potenciais de redução padrões. Para cada proteína modificada pelo rutênio eles monitoraram ou $Ru^{2+} \rightarrow ZnP^+$ ou $ZnP^* \rightarrow Ru3^+$, em que o doador de elétron é um estado excitado eletrônico da zinco-porfirina formada por excitação a laser. Isto leva a energias de Gibbs padrões de reação diferentes, pois os pares redox ZnP^+/ZnP e ZnP^+/ZnP^* possuem potenciais padrões diferentes, sendo a porfirina eletronicamente excitada um redutor mais poderoso. Utilize os dados seguintes, a 298 K, para estimar a energia de reorganização para este sistema:

$-\Delta_r G^{\ominus}$/eV	0,665	0,705	0,745	0,975	1,015	1,055
$k_{ct}/(10^6$ s$^{-1})$	0,657	1,52	1,12	8,99	5,76	10,1

29.19 O centro de reação fotossintética da bactéria fotossintética púrpura *Rhodopseudomonas viridis* contém uma série de co-fatores ligados que participam de

reações de transferência de elétrons. A tabela seguinte mostra os dados compilados por Moser *et al.*, *Nature* **355**, 796 (1992) a respeito das constantes de velocidade para transferência de elétrons entre diferentes co-fatores e suas distâncias entre as extremidades:

Reação	$BChl^- \rightarrow BPh$	$BPh^- \rightarrow BChl_2^+$	$BPh^- \leftarrow Q_A$	cit $c_{559} \rightarrow BChl_2^+$
r/nm	0,48	0,95	0,96	1,23
k_{et}/s^{-1}	$1{,}58 \times 10^{12}$	$3{,}98 \times 10^9$	$1{,}00 \times 10^9$	$1{,}58 \times 10^8$
Reação	$Q_A^- \rightarrow Q_B$	$Q_A^- \rightarrow BChl_2^+$		
r/nm	1,35	2,24		
k_{et}/s^{-1}	$3{,}98 \times 10^7$	63,1		

(BChl, bacterioclorofila; $BChl_2$, dímero da bacterioclorofila, funcionalmente distinto de BChl; BPh, bacteriofeofitina; Q_A e Q_B, moléculas de quinona ligadas a dois sítios distintos; cit c_{559}, um citocromo ligado ao complexo do centro de reação). Esses dados estão de acordo com o comportamento previsto pela Eq. 29.13? Caso a resposta seja afirmativa, determine o valor de β.

29.20 A constante de velocidade para transferência de elétrons entre um citocromo c e o dímero da bacterioclorofila do centro de reação da bactéria púrpura *Rhodobacter sphaeroides* (Problema 29.19) diminui com a redução da temperatura na faixa de 300 K a 130 K. Abaixo de 130 K, a constante de velocidade torna-se independente da temperatura. Explique esses resultados.

29.21 Para cada grupo a seguir, determine qual dos metais tem a tendência termodinâmica de se corroer no ar úmido, em pH = 7. Considere como critério de corrosão a concentração do íon do metal de no mínimo 10^{-6} mol L^{-1}.

(a) Fe, Cu, Pb, Al, Ag, Cr, Co
(b) Ni, Cd, Mg, Ti, Mn

29.22 Estime a grandeza da corrente de corrosão provocada por um depósito de zinco com área de 0,25 cm^2, em contato com uma área semelhante de ferro num ambiente aquoso, a 25 °C. Considere as densidades de corrente de troca como 1 $\mu A\ cm^{-2}$ e as concentrações iônicas locais como 1 $\mu mol\ L^{-1}$.

29.23 O potencial de corrosão do ferro imerso em solução ácida desaerada, com pH = 3, é de −0,720 V em relação ao eletrodo de calomelano padrão, cujo potencial é de 0,2802 V, tudo a 25 °C. No gráfico de Tafel da densidade de corrente catódica contra a sobretensão, o coeficiente angular da reta é 18 V^{-1} e a densidade de corrente de troca do desprendimento de hidrogênio é de j_0 = 0,10 $\mu A\ cm^{-2}$. Calcule a velocidade de corrosão em miligramas de ferro por centímetro quadrado por dia ($mg\ cm^{-2}\ dia^{-1}$).

Revisão 1

TÉCNICAS MATEMÁTICAS

PROCEDIMENTOS BÁSICOS

1.1 LOGARITMOS E EXPONENCIAIS

O **logaritmo natural** (ou neperiano) de um número x é simbolizado por $\ln x$, e é definido como a potência a que o número e = 2,718... deve ser elevado para que o resultado seja igual a x. Segue-se da definição do logaritmo natural que

$$\ln x + \ln y + \cdots = \ln xy \cdots \qquad \text{(R1.1)}$$

$$\ln x - \ln y = \ln(x/y) \qquad \text{(R1.2)}$$

$$a \ln x = \ln x^a \qquad \text{(R1.3)}$$

Existem outros logaritmos, dos quais se destaca o **logaritmo decimal** de um número, $\log x$. A definição é a mesma do logaritmo natural com 10 no lugar do número e. Os logaritmos decimais seguem as mesmas regras de adição e de subtração que os logaritmos naturais. Os logaritmos decimais e os naturais estão relacionados por

$$\ln x = \ln 10 \log x \approx 2{,}303 \log x \qquad \text{(R1.4)}$$

A **função exponencial**, e^x, tem um papel especial na matemática aplicada à química. Destacam-se as seguintes propriedades:

$$e^x e^y e^z \cdots = e^{x+y+z+\cdots} \qquad \text{(R1.5)}$$

$$e^x/e^y = e^{x-y} \qquad \text{(R1.6)}$$

$$(e^x)^a = e^{ax} \qquad \text{(R1.7)}$$

1.2 ANÁLISE COMBINATÓRIA

Através da análise combinatória, podemos expressar o número de modos em que um sistema de partículas pode ser configurado; ela é especialmente útil na termodinâmica estatística (Caps. 19 e 20, Vol. 2). Consideremos um problema simples como o jogo de cara ou coroa. Se n moedas são lançadas, é possível determinar o número de vezes em que saiu i caras e $(n - i)$ coroas, $N(n, i)$, não se levando em conta a ordem dos resultados, através dos coeficientes da **expansão binomial** de $(1 + x)^n$:

$$(1+x)^n = 1 + \sum_{i=1}^{n} N(n,i)x^i, \qquad N(n,i) = \frac{n!}{(n-i)!\,i!} \qquad \text{(R1.8)}$$

onde $n!$ simboliza o **fatorial** do número n, dado por

$$n! = n(n-1)(n-2)\ldots 1 \qquad \text{(R1.9)}$$

Por definição $0! = 1$. Os números $N(n, i)$, que às vezes são simbolizados por $\binom{n}{i}$, também são chamados **coeficientes binomiais**.

Vamos admitir agora que, diferente do problema do jogo de cara ou coroa, existam mais do que dois resultados possíveis para cada evento. Por exemplo, quando se lança um dado, existem seis resultados possíveis. Para n lances do dado, o número de modos, W, que corresponde a n_1 ocorrências do número 1, n_2 ocorrências do número 2, e assim por diante, é determinado por

$$W = \frac{n!}{n_1!\,n_2!\,n_3!\,n_4!\,n_5!\,n_6!}, \qquad n = \sum_{i=1}^{6} n_i$$

Este é um exemplo de um **coeficiente multinomial**, que tem a forma

$$W = \frac{n!}{n_1!\,n_2!\ldots n_m!}, \qquad n = \sum_{i=1}^{m} n_i \qquad \text{(R1.10)}$$

onde W é o número de maneiras como um resultado pode ser alcançado, n é o número de eventos e m é o número de resultados possíveis. No Cap. 19 (Vol. 2), usamos o coeficiente multinomial para determinar o número de modos em que é possível configurar um sistema de partículas idênticas, dada uma distribuição específica de partículas em níveis de energia discretos.

Em química, é comum tratarmos com um número muito grande de partículas e de resultados e é útil expressar os

fatoriais de maneiras diferentes. Podemos simplificar fatoriais de números grandes usando a **aproximação de Stirling**:

$$n! \approx (2\pi)^{1/2} n^{n+\frac{1}{2}} e^{-n} \tag{R1.11}$$

A aproximação tem um erro menor do que 1% quando n é maior que aproximadamente 10. Para valores muito grandes de n, é possível usar outra forma de aproximação:

$$\ln n! \approx n \ln n - n \tag{R1.12}$$

1.3 NÚMEROS COMPLEXOS E FUNÇÕES COMPLEXAS

Os números complexos têm a forma

$$z = x + iy \tag{R1.13}$$

onde $i = (-1)^{1/2}$. Os números reais x e y são, respectivamente, as partes real e imaginária de z, simbolizadas por Re(z) e Im(z). Escrevemos o **complexo conjugado** de z, z^*, substituindo i por $-$i:

$$z^* = x - iy \tag{R1.14}$$

O **valor absoluto**, ou o **módulo**, do número complexo z é simbolizado por $|z|$ e é dado por:

$$|z| = (z^*z)^{1/2} = (x^2 + y^2)^{1/2} \tag{R1.15}$$

As regras seguintes aplicam-se às operações aritméticas que envolvem números complexos:

1 Adição. Se $z = x + iy$ e $z' = x' + iy'$, então,

$$z \pm z' = (x \pm x') + i(y \pm y') \tag{R1.16}$$

2 Multiplicação. Para z e z', definidos anteriormente,

$$z \times z' = (x + iy)(x' + iy') = (xx' - yy') + i(xy' + yx') \tag{R1.17}$$

3 Divisão. Para z e z', definidos anteriormente,

$$\frac{z}{z'} = \frac{z(z')^*}{|z'|^2} \tag{R1.18}$$

Funções de argumentos complexos são úteis na discussão da equação de onda (Cap. 11, Vol. 2). Escrevemos o complexo conjugado, f^*, de uma função complexa, f, substituindo i, onde quer que ele apareça, por $-$i. Por exemplo, o complexo conjugado de e^{ix} é e^{-ix}.

Funções exponenciais complexas podem ser escritas em termos de funções trigonométricas. Por exemplo,

$$e^{\pm ix} = \cos x \pm i \operatorname{sen} x \tag{R1.19}$$

o que implica

$$\cos x = \tfrac{1}{2}(e^{ix} + e^{-ix}) \tag{R1.20}$$

$$\operatorname{sen} x = -i\tfrac{1}{2}(e^{ix} - e^{-ix}) \tag{R1.21}$$

1.4 VETORES

Uma grandeza vetorial tem, simultaneamente, módulo, direção e sentido. O vetor mostrado na Fig. R1.1 tem as componentes com valores v_x, v_y e v_z segundo os eixos x, y e z, respectivamente. Este vetor pode ser representado como

$$\boldsymbol{v} = v_x\boldsymbol{i} + v_y\boldsymbol{j} + v_z\boldsymbol{k} \tag{R1.22}$$

onde $\boldsymbol{i}$, $\boldsymbol{j}$ e $\boldsymbol{k}$ são **vetores unitários**, vetores de módulo igual a 1 que apontam ao longo das direções positivas dos eixos x, y e z. O módulo do vetor é simbolizado por v ou $|\boldsymbol{v}|$ e é dado por

$$v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2} \tag{R1.23}$$

Usando esta representação, podemos definir as seguintes operações vetoriais:

1 Adição e subtração.[1] Se $\boldsymbol{v} = v_x\boldsymbol{i} + v_y\boldsymbol{j} + v_z\boldsymbol{k}$ e $\boldsymbol{u} = u_x\boldsymbol{i} + u_y\boldsymbol{j} + u_z\boldsymbol{k}$, então,

$$\boldsymbol{v} \pm \boldsymbol{u} = (v_x \pm u_x)\boldsymbol{i} + (v_y \pm u_y)\boldsymbol{j} + (v_z \pm u_z)\boldsymbol{k} \tag{R1.24}$$

2 Multiplicação.[2] Existem duas maneiras de se multiplicarem vetores. Em uma delas, o **produto vetorial** de dois vetores $\boldsymbol{u}$ e $\boldsymbol{v}$ é um vetor definido como

$$\boldsymbol{u} \times \boldsymbol{v} = (uv \operatorname{sen} \theta)\boldsymbol{l} \tag{R1.25a}$$

onde θ é o ângulo entre os dois vetores e $\boldsymbol{l}$ é um vetor unitário perpendicular aos vetores $\boldsymbol{u}$ e $\boldsymbol{v}$, com um sentido determinado como na Fig. R1.2. Uma definição equivalente é

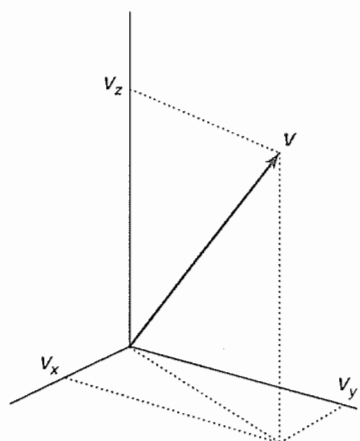
$$\boldsymbol{u} \times \boldsymbol{v} = \begin{vmatrix} \boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k} \\ u_x & u_y & u_z \\ v_x & v_y & v_z \end{vmatrix} = (u_yv_z - u_zv_y)\boldsymbol{i} - (u_xv_z - u_zv_x)\boldsymbol{j} - (u_xv_y - u_yv_x)\boldsymbol{k} \tag{R1.25b}$$

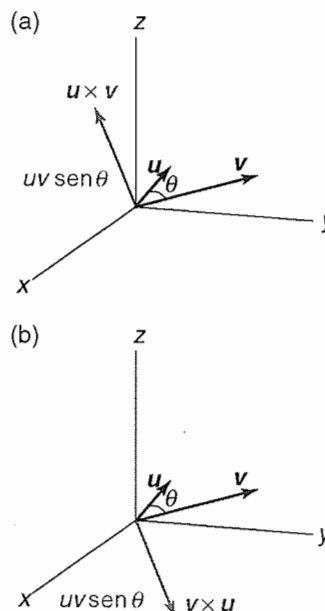
onde a estrutura entre barras é um determinante (veja adiante). O segundo tipo de multiplicação entre vetores é o **produto escalar** de dois vetores $\boldsymbol{u}$ e $\boldsymbol{v}$:

$$\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{v} = uv \cos \theta \tag{R1.26}$$

Como sugere seu nome, o produto escalar de dois vetores é um escalar, uma grandeza que tem módulo, mas que não tem direção nem sentido.

[1] Métodos gráficos para adição e subtração de vetores são demonstrados na Seção 13.8 (Vol. 2).

[2] A divisão entre vetores não é definida.

R1.1 Os valores das componentes do vetor $\underline{\mathbf{v}}$, segundo os eixos x, y e z, são, respectivamente, v_x, v_y e v_z.

R1.2 Sentidos dos produtos vetoriais de dois vetores $\underline{\mathbf{u}}$ e $\underline{\mathbf{v}}$, com um ângulo θ entre eles: (a) $\underline{\mathbf{u}} \times \underline{\mathbf{v}}$ e (b) $\underline{\mathbf{v}} \times \underline{\mathbf{u}}$. Observe que o produto vetorial, e o vetor unitário $\mathbf{l}$ da Eq. R1.25, são perpendiculares a $\underline{\mathbf{u}}$ e $\underline{\mathbf{v}}$, mas o sentido depende da ordem em que o produto é feito.

CÁLCULO

1.5 DIFERENCIAÇÃO E INTEGRAÇÃO

A discussão sobre a taxa de variação das funções — os coeficientes angulares, ou as inclinações, de seus gráficos — é feita de forma mais adequada em termos do cálculo infinitesimal. O coeficiente angular de uma função, do mesmo modo que a inclinação de uma colina, é obtido dividindo-se a altura pela distância horizontal (Fig. R1.3). Porém, como o coeficiente angular pode variar de ponto para ponto, devemos considerar a distância horizontal entre os pontos tão pequena quanto possível. Na realidade, fazemos com que ela se torne infinitesimalmente pequena — vem daí o nome cálculo *infinitesimal*. Os valores de uma função f em dois pontos x e $x + \delta x$ são $f(x)$ e $f(x + \delta x)$, respectivamente. Portanto, o coeficiente angular da função f em x é a distância vertical, representada por δf, dividida pela distância horizontal, que representamos por δx,:

$$\text{Coeficiente angular} = \frac{\text{distância vertical}}{\text{distância horizontal}} = \frac{\delta f}{\delta x} = \frac{f(x+\delta x) - f(x)}{\delta x} \tag{R1.27}$$

O coeficiente angular no ponto x é obtido fazendo-se com que a distância horizontal se torne zero, que representamos por lim $\delta x \to 0$. Neste limite, o símbolo δ é substituído por d e escrevemos

$$\text{Coeficiente angular em } x = \frac{df}{dx} = \lim_{\delta x \to 0} \frac{f(x+\delta x) - f(x)}{\delta x} \tag{R1.28}$$

Para obter o coeficiente angular de qualquer função, consideramos a expressão à direita na equação anterior: este processo é chamado **diferenciação** e a expressão para df/dx é a **derivada** da função f em relação à variável x. Algumas derivadas importantes são dadas na tabela inicial deste livro. A maioria das funções encontradas em química pode ser diferenciada usando-se as seguintes regras:[3]

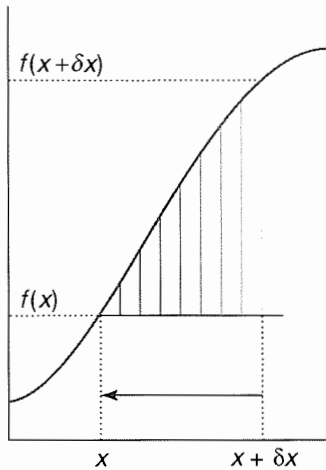
Regra 1 Para duas funções f e g:

$$d(f+g) = df + dg \tag{R1.29}$$

Regra 2 (a regra do produto) Para duas funções f e g:

$$d(fg) = f\,dg + g\,df \tag{R1.30}$$

Regra 3 (a regra do quociente) Para duas funções f e g:

[3]Nestas expressões, as derivadas df/dx são escritas como df.

R1.3 O coeficiente angular de $f(x)$ em x, df/dx, é obtido fazendo-se uma série de aproximações para o valor de $f(x + \delta x) - f(x)$ dividido pela variação de x, simbolizada por δx, considerando-se que δx tende a 0 (como é indicado nesta figura pela aproximação entre as linhas verticais).

R1.4 A área sombreada é igual à integral definida de $f(x)$ entre os limites a e b.

$$\mathrm{d}\frac{f}{g} = \frac{1}{g}\mathrm{d}f - \frac{f}{g^2}\mathrm{d}g \qquad \text{(R1.31)}$$

Regra 4 (a regra da cadeia) Para uma função $f = f(g)$, onde $g = g(t)$,

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}g}\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}t} \qquad \text{(R1.32)}$$

A área sob um gráfico de qualquer função f é determinada pelas técnicas de **integração**. Por exemplo, a área sob o gráfico da função f representada na Fig. R1.4 pode ser calculada pela soma de todas as áreas vistas na figura; cada uma dessas áreas é dada pelo produto $f(x)\delta x$, ou seja, pelo valor de f, determinado num ponto, multiplicado pela respectiva largura, δx:

$$\text{Área entre } a \text{ e } b = \sum f(x)\,\delta x$$

Quando δx se torna infinitesimalmente pequeno, e é escrito, portanto, como $\mathrm{d}x$, passa a existir uma soma de um número infinito de termos. Nestas circunstâncias, escrevemos:

$$\text{Área entre } a \text{ e } b = \int_a^b f(x)\,\mathrm{d}x \qquad \text{(R1.33)}$$

O símbolo S alongado à direita é chamado a **integral** da função f. Quando escrito somente como $\int$ é a **integral indefinida** da função. Quando escrito com limites (como na Eq. R1.33), é a **integral definida** da função. A integral definida é a integral indefinida calculada no limite superior (b) menos a integral indefinida calculada no limite inferior (a). O **teorema do valor médio** estabelece que o valor médio de uma função $f(x)$ no intervalo entre $x = a$ e $x = b$ é

$$\text{Valor médio de } f(x) \text{ de } a \text{ até } b = \frac{1}{b-a}\int_a^b f(x)\,\mathrm{d}x \qquad \text{(R1.34)}$$

A integração é o inverso da diferenciação. Isto é, se integrarmos uma função e então diferenciarmos o resultado, voltamos à função original. Algumas integrais importantes são dadas na tabela no início deste livro. Entretanto, existem muitas outras integrais que também podem ser encontradas em tabelas (veja a *Bibliografia recomendada*). Além disso, atualmente também é possível calcular integrais definidas e indefinidas através de programas matemáticos. Duas técnicas de integração são úteis:

Técnica 1 (integração por partes) Para duas funções f e g:

$$\int f\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x = fg - \int g\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x \qquad \text{(R1.35)}$$

Técnica 2 (método das frações parciais) Para resolver uma integral da forma $\int \frac{1}{(a-x)(b-x)}\mathrm{d}x$, onde a e b são constantes, escrevemos

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x}\right)$$

e integramos a expressão à direita. Segue-se que

$$\int \frac{\mathrm{d}x}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a}\left[\int \frac{\mathrm{d}x}{a-x} - \int \frac{\mathrm{d}x}{b-x}\right]$$

$$= \frac{1}{b-a}\left(\ln\frac{1}{a-x} - \ln\frac{1}{b-x}\right) + \text{constante} \qquad \text{(R1.36)}$$

1.6 SÉRIE DE POTÊNCIAS E SÉRIE DE TAYLOR

Uma **série de potências** tem a forma

$$c_0 + c_1(x-a) + c_2(x-a)^2 + \cdots + c_n(x-a)^n + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(x-a)^n \qquad \text{(R1.37)}$$

onde c_n e a são constantes. Freqüentemente é útil expressar uma função $f(x)$, nas vizinhanças de $x = a$, como uma série de potências especial chamada **série de Taylor**, ou **expansão de Taylor**, que tem a forma:

$$f(x) = f(a) + \left(\frac{df}{dx}\right)_a (x-a) + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2f}{dx^2}\right)_a (x-a)^2 + \cdots +$$

$$+ \frac{1}{n!}\left(\frac{d^nf}{dx^n}\right)_a (x-a)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{d^nf}{dx^n}\right)_a (x-a)^n \qquad \text{(R1.38)}$$

As seguintes séries de Taylor são, freqüentemente, utilizadas:

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 \cdots$$

$$e^x = 1 + x + \tfrac{1}{2}x^2 + \cdots$$

$$\ln x = (x-1) - \tfrac{1}{2}(x-1)^2 + \tfrac{1}{3}(x-1)^3 - \tfrac{1}{4}(x-1)^4 + \cdots$$

$$\ln(1+x) = x - \tfrac{1}{2}x^2 + \tfrac{1}{3}x^3 \cdots$$

Se $x << 1$, então $(1 + x)^{-1} \approx 1 - x$, $e^x \approx 1 + x$, e $\ln(1+x) \approx x$.

1.7 DERIVADAS PARCIAIS

Uma **derivada parcial** de uma função de mais de uma variável, como, por exemplo, $f(x, y)$, é o coeficiente angular da função em relação a uma das variáveis, sendo todas as outras variáveis mantidas constantes (veja Fig. 3.2, Vol. 1). Embora uma derivada parcial mostre a variação de uma função quando uma variável se altera, ela pode ser usada para determinar como a função varia quando mais de uma variável se altera de um infinitésimo. Assim, se f é uma função de x e y, então quando x e y sofrem variações de dx e dy, respectivamente, f varia de

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \qquad \text{(R1.39)}$$

onde o símbolo ∂ é usado (em vez de d) para representar uma derivada parcial. A quantidade df também é chamada de **diferencial** de f. Por exemplo, se $f = ax^3y + by^2$, então

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 3ax^2y \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = ax^3 + 2by$$

Logo, quando x e y sofrem variações infinitesimais, f varia de

$$df = 3ax^2y\,dx + (ax^3 + 2by)\,dy$$

Derivadas parciais podem ser obtidas em qualquer ordem:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \qquad \text{(R1.40)}$$

Para as funções f dadas anteriormente, é fácil de verificar que

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = 3ax^2 \qquad \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y = 3ax^2$$

Vamos considerar agora z como sendo uma variável da qual x e y dependem (por exemplo, x, y e z poderiam corresponder a p, V e T).

Relação 1 Quando x varia com z constante:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \qquad \text{(R1.41)}$$

Relação 2

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{(\partial x/\partial y)_z} \qquad \text{(R1.42)}$$

Relação 3

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \qquad \text{(R1.43)}$$

Combinando esta relação com a Relação 2 obtemos a **regra da cadeia de Euler**:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1 \qquad \text{(R1.44)}$$

Relação 4 Esta relação estabelece se df é uma **diferencial exata** ou não.

$$df = g(x,y)\,dx + h(x,y)\,dy \qquad \text{é exata se} \qquad \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \qquad \text{(R1.45)}$$

Se df é exata, sua integral definida independe do caminho.

1.8 MULTIPLICADORES INDETERMINADOS

Suponha que precisamos achar o valor máximo (ou mínimo) de alguma função que depende de várias variáveis, $x_1, x_2, ..., x_n$. Quando as variáveis sofrem uma pequena variação de x_i para $x_i + \delta x_i$, a função se altera de f para $f + \delta f$, onde

$$\delta f = \sum_i^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)\delta x_i \qquad \text{(R1.46)}$$

No mínimo ou no máximo, $\delta f = 0$, de modo que

$$\sum_i^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)\delta x_i = 0 \qquad \text{(R1.47)}$$

Se os x_i fossem todos independentes, todos os δx_i seriam arbitrários, e esta equação poderia ser resolvida fixando cada $(\partial f/\partial x_i) = 0$ individualmente. Quando os x_i não forem todos independentes, os δx_i não são todos independentes e a solução trivial não é mais válida. Neste caso, procedemos do seguinte modo.

Vamos admitir que a restrição que liga as variáveis seja uma equação da forma $g = 0$. Por exemplo, no Cap. 19 (Vol. 2), existe uma restrição $n_0 + n_1 + ... = N$, que pode ser escrita

$$g = 0, \qquad \text{com} \qquad g = (n_0 + n_1 + \cdots) - N$$

A restrição $g = 0$ é sempre válida, e assim g permanece inalterado quando os x_i variarem:

$$\delta g = \sum_i \left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)\delta x_i = 0 \qquad \text{(R1.48)}$$

Como δg é zero, podemos multiplicá-lo por um parâmetro, λ, e podemos somar o resultado à Eq. R1.47:

$$\sum_i^n \left\{\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) + \lambda\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)\right\}\delta x_i = 0 \qquad \text{(R1.49)}$$

Esta equação pode ser resolvida para um dos δx, por exemplo δx_n, em termos de todos os outros δx_i. Todos os outros δx_i, $(i = 1, 2, ..., n - 1)$ são independentes, porque há somente uma restrição no sistema. Mas aqui está o truque: λ é arbitrário; portanto, podemos escolhê-lo de forma que o coeficiente de δx_n, na Eq. R1.49, seja zero. Quer dizer, escolhemos l de forma que

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right) + \lambda\left(\frac{\partial g}{\partial x_n}\right) = 0 \qquad \text{(R1.50)}$$

Então a Eq. R1.49 fica

$$\sum_i^{n-1} \left\{\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) + \lambda\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)\right\}\delta x_i = 0 \qquad \text{(R1.51)}$$

Agora, as $n - 1$ variações δx_i *são* independentes; portanto a solução desta equação é

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) + \lambda\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right) = 0 \qquad i = 1, 2, \ldots, n-1 \qquad \text{(R1.52)}$$

Entretanto, a Eq. R1.50 tem exatamente a mesma forma que esta equação. Portanto o máximo, ou o mínimo, de f pode ser determinado resolvendo-se

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) + \lambda\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right) = 0 \qquad i = 1, 2, \ldots, n \qquad \text{(R1.53)}$$

O uso deste procedimento é ilustrado no texto para duas restrições e, portanto, para dois multiplicadores indeterminados λ_1 e λ_2 (α e $-\beta$).

Os multiplicadores λ não podem permanecer sempre indeterminados. Um procedimento é resolver a Eq. R1.50 em vez de incorporá-la ao esquema de minimização. No Cap. 19 (Vol. 2) usamos o procedimento alternativo de manter λ indeterminado até que uma propriedade seja calculada, para a qual o valor seja conhecido. Assim, encontramos que $\beta = 1/kT$ através do cálculo da energia interna de um gás perfeito.

1.9 EQUAÇÕES DIFERENCIAIS

(a) Equações diferenciais ordinárias

Uma **equação diferencial ordinária** é uma relação entre as derivadas de uma função de uma variável e a própria função, como em

$$a\frac{d^2y}{dx^2} + b\frac{dy}{dx} + cy = 0 \qquad \text{(R1.54)}$$

Os coeficientes a, b etc. podem ser funções de x. A **ordem** da equação é a ordem da derivada mais alta que aparece nela, assim a Eq. R1.54 é uma equação de segunda ordem. Raramente em ciência se encontra uma equação diferencial de ordem mais alta que 2. Uma solução de uma equação diferencial é uma expressão para y como uma função de x. O processo de resolução de uma equação diferencial geralmente é chamado de "integração" e em casos simples uma integração simples pode ser utilizada para determinar $y(x)$. A **solução geral** de uma equação diferencial é a solução mais geral da equação e é expressa em termos de várias constantes. Quando as constantes são escolhidas de acordo com certas **condições iniciais** especificadas (se uma variável é o tempo) ou **certas condições de contorno** (para satisfazer certas restrições espaciais nas soluções), obtemos a **solução par-**

ticular da equação. Uma equação diferencial de primeira ordem necessita a especificação de *uma* condição de contorno (ou inicial); uma equação diferencial de segunda ordem necessita a especificação de *duas* condições e assim por diante.

Equações diferenciais de primeira ordem podem ser resolvidas, freqüentemente, através da integração direta. Por exemplo, a equação

$$\frac{dy}{dx} = axy$$

com a constante, pode ser escrita como

$$\frac{dy}{y} = ax\,dx$$

e então integrada

$$\ln y = \tfrac{1}{2}ax^2 + A$$

onde A é uma constante. Se, por exemplo, sabemos que $y = y_0$ quando $x = 0$, então, segue-se que $A = \ln y_0$, e, conseqüentemente, a solução particular da equação é

$$\ln y = \tfrac{1}{2}ax^2 + \ln y_0$$

Esta expressão pode ser reescrita como

$$y = y_0 e^{ax^2/2}$$

Equações de primeira ordem com uma forma mais complexa podem ser resolvidas, freqüentemente, por uma substituição apropriada. Por exemplo, é válido tentar a substituição $y = sx$, e mudar as variáveis de x e y para x e s. Uma transformação útil alternativa é escrever $x = u + a$ e $y = v + b$, e então selecionar a e b para simplificar a forma da expressão resultante.

Soluções para equações diferenciais complexas também podem ser encontradas recorrendo-se a tabelas (veja a *Bibliografia recomendada*). Por exemplo, equações de primeira ordem da forma

$$\frac{dy}{dx} + yf(x) = g(x) \qquad \text{(R1.55)}$$

aparecem no estudo de cinética química. A solução destas equações é dada por

$$ye^{\int f(x)dx} = \int e^{\int f(x)dx} g(x)\,dx + \text{constante} \qquad \text{(R1.56)}$$

Os programas matemáticos, atualmente disponíveis comercialmente, são capazes de encontrar soluções analíticas para uma variedade grande de equações diferenciais.

Equações diferenciais de segunda ordem são, em geral, muito mais difíceis de resolver que equações de primeira ordem. Uma metodologia poderosa, geralmente usada na resolução de equações diferenciais de segunda ordem, consiste em expressar a solução como uma série de potências:

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \qquad \text{(R1.57)}$$

e então usar a equação diferencial para encontrar uma relação entre os coeficientes. Por exemplo, esta metodologia resulta nos polinômios de Hermite, que formam parte da solução da equação de Schrödinger para o oscilador harmônico (Seção 12.5, Vol. 2). Todas as equações diferenciais de segunda ordem que aparecem neste texto podem ser encontradas em tabelas ou compilações de soluções de equações diferenciais, ou podem ser resolvidas com o uso de programas matemáticos. As técnicas especializadas que são necessárias para estabelecer a forma das soluções podem ser encontradas em livros de matemática.

(b) Integração numérica de equações diferenciais

Muitas das equações diferenciais que descrevem fenômenos físicos são tão complicadas que as suas soluções não podem ser obtidas como funções. Em tais casos, recorremos aos métodos numéricos, em que são feitas aproximações de modo a integrar a equação diferencial. Atualmente, existem disponíveis vários programas que podem ser usados para resolver numericamente quase que qualquer equação diferencial. O procedimento geral nestes programas para resolver, por exemplo, $df/dx = g(x)$, é substituir a quantidade infinitesimal $df = g(x)\,dx$ por uma quantidade finita $\Delta f = g(x)\Delta x$, de forma que

$$f(x + \Delta x) \approx f(x) + g(x)\Delta x$$

e então progredir numericamente por etapas ao longo do eixo dos x, gerando $f(x)$. Os algoritmos utilizados atualmente são muito mais sofisticados que este esquema primitivo, mas se originam dele. Entre os métodos numéricos simples, o **método de Runge-Kutta** de quarta ordem é um dos mais precisos.

Na seção *Bibliografia recomendada* encontram-se várias monografias que discutem a dedução do método de Runge-Kutta de quarta ordem. Aqui ilustramos o procedimento com uma equação diferencial de primeira ordem da forma:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \qquad \text{(R1.58)}$$

Um exemplo desta equação diferencial em cinética química é a Eq. 25.32 (Vol.3), que descreve a dependência da concentração de um intermediário I em relação ao tempo na seqüência reacional $A \rightarrow I \rightarrow P$.

Para obter um valor aproximado da integral da Eq. R1.58, reescrevemos essa equação em termos de diferenças finitas em vez de diferenciais:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = f(x, y)$$

onde Δy também pode ser escrito como $y(x + \Delta x) - y(x)$. O método de Runge-Kutta de quarta ordem está baseado na seguinte aproximação:

$$y(x+\Delta x) = y(x) + \tfrac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad \text{(R1.59)}$$

onde

$$k_1 = f(x, y)\Delta x \quad \text{(R1.60a)}$$

$$k_2 = f(x + \tfrac{1}{2}\Delta x, y + \tfrac{1}{2}k_1)\Delta x \quad \text{(R1.60b)}$$

$$k_3 = f(x + \tfrac{1}{2}\Delta x, y + \tfrac{1}{2}k_2)\Delta x \quad \text{(R1.60c)}$$

$$k_4 = f(x + \Delta x, y + k_3)\Delta x \quad \text{(R1.60d)}$$

Portanto, se conhecemos a forma funcional de $f(x, y)$ e $y(0)$, podemos usar as Eqs. R1.60(a-d) para calcular os valores de y para um certo intervalo de valores de x. O processo pode ser automatizado facilmente com uma planilha eletrônica ou com um programa matemático. A precisão do cálculo aumenta com a diminuição dos valores do incremento Δx.

(c) Equações diferenciais parciais

Uma **equação diferencial parcial** é uma diferencial que envolve mais de uma variável. Um exemplo é

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = a\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad \text{(R1.61)}$$

com y sendo função de duas variáveis x e t. Em alguns casos, as equações diferenciais parciais podem ser separadas em equações diferenciais ordinárias. Seguindo este procedimento, a equação de Schrödinger, para uma partícula numa caixa quadrada bidimensional (Seção 12.2, Vol. 2), pode ser separada escrevendo-se a função de onda, $\psi(x, y)$, como o produto $X(x)Y(y)$, o que resulta na separação da equação diferencial parcial de segunda ordem em duas equações diferenciais ordinárias de segunda ordem nas variáveis x e y. Uma boa indicação para o sucesso ou não do método de **separação de variáveis** é a simetria do sistema.

ÁLGEBRA MATRICIAL

Uma **matriz** é um arranjo de números. Matrizes podem ser combinadas por adição ou multiplicação de acordo com generalizações das regras para números ordinários. Atualmente, a maioria das operações numéricas envolvendo matrizes são feitas através de programas matemáticos.

Considere uma matriz quadrada M com n^2 números distribuídos em n colunas e n linhas. Estes n^2 números são os **elementos** da matriz e podem ser especificados sabendo-se a linha, r, e a coluna, c, onde eles estão. Cada elemento é, portanto, simbolizado por M_{rc}. Por exemplo, na matriz

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}$$

os elementos são $M_{11} = 1$, $M_{12} = 2$, $M_{21} = 3$ e $M_{22} = 4$. Este é um exemplo de uma matriz 2×2. O **determinante**, $|M|$, desta matriz é

$$|M| = \begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{vmatrix} = 1 \times 4 - 2 \times 3 = -2$$

Uma **matriz diagonal** é uma matriz na qual os únicos elementos diferentes de zero ficam na diagonal principal (a diagonal de M_{11} até M_{nn}). Assim, a matriz

$$D = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

é diagonal. A condição para que uma matriz seja diagonal pode ser escrita como

$$M_{rc} = m_r\delta_{rc} \quad \text{(R1.62)}$$

onde δ_{rc} é o **delta de Kronecker**, que é igual a 1 para $r = c$ e 0 para $r \neq c$. No exemplo anterior, $m_1 = 1$, $m_2 = 2$ e $m_3 = 1$. A **matriz unitária**, $\mathbf{1}$ (às vezes representada por $\mathbb{I}$), é um caso especial da matriz diagonal onde todos os elementos diferentes de zero são iguais a 1.

A **transposta** de uma matriz M é simbolizada por M^T e é definida por

$$M^T_{mn} = M_{nm} \quad \text{(R1.63)}$$

Assim, para a matriz M que nós temos usado,

$$M^T = \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 4 \end{pmatrix}$$

Matrizes são muito úteis em química. Elas simplificam alguns problemas matemáticos, tais como a resolução de sistemas de equações, o tratamento de simetria molecular (Cap. 15, Vol. 2) e cálculos de mecânica quântica (Cap. 14, Vol. 2).

1.10 ADIÇÃO E MULTIPLICAÇÃO DE MATRIZES

Duas matrizes $\boldsymbol{M}$ e $\boldsymbol{N}$ podem ser somadas para dar a soma $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{M} + \boldsymbol{N}$, de acordo com a regra,

$$S_{rc} = M_{rc} + N_{rc} \qquad \text{(R1.64)}$$

(isto é, somam-se os elementos correspondentes). Assim, com $\boldsymbol{M}$ dado anteriormente e

$$\boldsymbol{N} = \begin{pmatrix} 5 & 6 \\ 7 & 8 \end{pmatrix}$$

a soma é

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 5 & 6 \\ 7 & 8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 & 8 \\ 10 & 12 \end{pmatrix}$$

Duas matrizes também podem ser multiplicadas para dar o produto $\boldsymbol{P} = \boldsymbol{MN}$, de acordo com a regra

$$P_{rc} = \sum_n M_{rn} N_{nc} \qquad \text{(R1.65)}$$

Por exemplo, com as matrizes dadas anteriormente,

$$\boldsymbol{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 5 & 6 \\ 7 & 8 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1\times 5 + 2\times 7 & 1\times 6 + 2\times 8 \\ 3\times 5 + 4\times 7 & 3\times 6 + 4\times 8 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 19 & 22 \\ 43 & 50 \end{pmatrix}$$

Deve ser observado que, em geral, $\boldsymbol{MN} \neq \boldsymbol{NM}$, ou seja, a multiplicação de matrizes é, em geral, não comutativa.

A **inversa** de uma matriz $\boldsymbol{M}$ é simbolizada por $\boldsymbol{M}^{-1}$ e é definida de forma que

$$\boldsymbol{MM}^{-1} = \boldsymbol{M}^{-1}\boldsymbol{M} = \mathbf{1} \qquad \text{(R1.66)}$$

A inversa de uma matriz pode ser construída usando-se um programa matemático, mas em casos simples o procedimento seguinte pode ser feito sem muito esforço:

1 Obter o determinante da matriz. Por exemplo, para nossa matriz $\boldsymbol{M}$, $|\boldsymbol{M}| = -2$.

2 Construir a transposta da matriz. Por exemplo, $\boldsymbol{M}^{\mathrm{T}} = \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 4 \end{pmatrix}$.

3 Construir $\tilde{\boldsymbol{M}}'$, onde $\tilde{M}'_{rc}$ é o co-fator do elemento M_{rc}; isto é, é o determinante de $\boldsymbol{M}$ eliminadas a fila r e a coluna c. Por exemplo, $\tilde{\boldsymbol{M}}' = \begin{pmatrix} 4 & -2 \\ -3 & 1 \end{pmatrix}$.

4 Construir a inversa como $\mathrm{M}^{-1} = \tilde{\boldsymbol{M}}'/|\boldsymbol{M}|$. Por exemplo,

$$\boldsymbol{M}^{-1} = \frac{1}{-2}\begin{pmatrix} 4 & -2 \\ -3 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 & 1 \\ \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

1.11 SISTEMA DE EQUAÇÕES

Um conjunto de n equações simultâneas

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n &= b_2 \\ &\vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n &= b_n \end{aligned} \qquad \text{(R1.67)}$$

pode ser escrito na notação matricial se nós introduzirmos os **vetores coluna** $\boldsymbol{x}$ e $\boldsymbol{b}$:

$$\boldsymbol{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix}$$

Então, com a matriz $\boldsymbol{a}$ dos coeficientes a_{rc}, as n equações podem ser escritas como

$$\boldsymbol{ax} = \boldsymbol{b} \qquad \text{(R1.68)}$$

A solução formal é obtida multiplicando ambos os lados desta equação matricial por $\boldsymbol{a}^{-1}$, pois então

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{a}^{-1}\boldsymbol{b} \qquad \text{(R1.69)}$$

1.12 EQUAÇÕES DE AUTOVALOR

Uma **equação de autovalor** é um caso especial da Eq. R1.68, no qual

$$\boldsymbol{ax} = \lambda\boldsymbol{x} \qquad \text{(R1.70)}$$

onde λ, uma constante, é o **autovalor** e $\boldsymbol{x}$ é o **autovetor**. Em geral, há n autovalores $\lambda^{(i)}$, e eles satisfazem as n equações simultâneas

$$(\boldsymbol{a} - \lambda \mathbf{1})\boldsymbol{x} = 0 \qquad \text{(R1.71)}$$

Há n autovetores correspondentes $\boldsymbol{x}^{(i)}$. A Eq. R1.71 somente tem uma solução se o determinante dos coeficientes é zero. Entretanto, este determinante é apenas $|\boldsymbol{a} - \lambda\mathbf{1}|$, de modo que os n autovalores podem ser encontrados a partir da solução da **equação secular**:

$$|\boldsymbol{a} - \lambda \mathbf{1}| = 0 \qquad \text{(R1.72)}$$

Os n autovalores da equação secular podem ser usados para encontrar os n autovetores. Estes autovetores (que são matrizes $n \times 1$), podem ser usados para formar uma matriz $\boldsymbol{X}$ de dimensão $n \times n$. Deste modo, como

$$\boldsymbol{x}^{(1)} = \begin{pmatrix} x_1^{(1)} \\ x_2^{(1)} \\ \vdots \\ x_n^{(1)} \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{x}^{(2)} = \begin{pmatrix} x_1^{(2)} \\ x_2^{(2)} \\ \vdots \\ x_n^{(2)} \end{pmatrix} \quad \text{etc.}$$

podemos formar a matriz

$$\boldsymbol{X} = (\boldsymbol{x}^{(1)}, \boldsymbol{x}^{(2)}, \ldots, \boldsymbol{x}^{(n)}) = \begin{pmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & \cdots & x_1^{(n)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & \cdots & x_1^{(n)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_n^{(1)} & x_n^{(2)} & \cdots & x_n^{(n)} \end{pmatrix}$$

de forma que $X_{rc} = x_r^{(c)}$. Se além disso escrevemos $\Lambda_{rc} = \lambda_r \delta_{rc}$, de forma que Λ é uma matriz diagonal com os elementos $\lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_n$ ao longo da diagonal, então todas as equações de autovalores $\boldsymbol{a}\boldsymbol{x}^{(i)} = \lambda_i \boldsymbol{x}^{(i)}$ podem ser colocadas numa única equação

$$\boldsymbol{a}\boldsymbol{X} = \boldsymbol{X}\boldsymbol{\Lambda} \qquad \text{(R1.73)}$$

pois esta expressão é igual a

$$\sum_n a_{rn} X_{nc} = \sum_n X_{rn} \Lambda_{nc}$$

ou

$$\sum_n a_{rn} x_n^{(c)} = \sum_n x_r^{(n)} \lambda_n \delta_{nc} = \lambda_c x_r^{(c)}$$

como necessário. Portanto, se formamos $\boldsymbol{X}^{-1}$ a partir de $\boldsymbol{X}$, construímos uma **transformação de similaridade**

$$\boldsymbol{\Lambda} = \boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{a}\boldsymbol{X} \qquad \text{(R1.74)}$$

que faz $\boldsymbol{a}$ diagonal (pois Λ é diagonal). Segue-se que se a matriz $\boldsymbol{X}$ que faz com que $\boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{a}\boldsymbol{X}$ seja diagonal é conhecida, então o problema está resolvido: a matriz diagonal, obtida deste modo, tem como autovalores os seus elementos diferentes de zero, e a matriz $\boldsymbol{X}$, usada na transformação, tem os autovetores correspondentes como suas colunas. De forma geral, é melhor achar as soluções de equações de autovalores através de um programa matemático que esteja disponível.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

J.R. Barrante, *Applied mathematics for physical chemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River (1998).

M.P. Cady and C.A. Trapp, *A Mathcad primer for physical chemistry*. W.H. Freeman and Company, New York (2000).

W.H. Cropper, *Mathematical computer programs for physical chemistry*. Springer, New York (1998).

D.R. Lide (ed.), *CRC handbook of chemistry and physics*, Appendix A. CRC Press, Boca Raton (2000).

R.G. Mortimer, *Mathematics for physical chemistry*. Academic Press, San Diego (1999).

D.S. Sivia and S.G. Rawlings, *Foundations of science mathematics*. Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press (1999).

D. Zwillinger (ed.), *CRC standard mathematical tables and formulae*. CRC Press, Boca Raton (1996).

Revisão 2

Conceitos Essenciais de Física

ENERGIA

O conceito central de todas as explicações em físico-química, como em muitas outras áreas da ciência, é o de **energia**, a capacidade de realizar trabalho. Fazemos uso da lei da natureza, aparentemente universal, de que *energia é conservada*; isto é, a energia não pode ser criada nem pode ser destruída. Embora a energia possa ser transferida de um local para outro, a energia total é constante.

2.1 ENERGIA CINÉTICA E POTENCIAL

A **energia cinética**, E_K, de um corpo é a energia que o corpo possui como resultado de seu movimento. Para um corpo de massa m se deslocando com uma velocidade v,

$$E_K = \tfrac{1}{2}mv^2 \qquad \text{(R2.1)}$$

A **energia potencial**, E_P, ou V, de um corpo é a energia que ele possui como resultado de sua posição. O zero de energia potencial é arbitrário. Por exemplo, a energia potencial gravitacional de um corpo é, freqüentemente, fixada como sendo zero na superfície da Terra; a energia potencial elétrica de duas partículas carregadas é fixada como sendo zero quando a separação entre elas é infinita. Nenhuma expressão universal para a energia potencial pode ser dada porque ela depende do tipo de interação que o corpo experimenta. Um exemplo que dá origem a uma expressão simples é a energia potencial de um corpo de massa m no campo gravitacional próximo à superfície da Terra (um campo gravitacional age sobre a massa de um corpo). Se o corpo estiver a uma altura h da superfície da Terra, então sua energia potencial é mgh, onde g é uma constante chamada da **aceleração da gravidade**, $g = 9{,}81\ \text{m s}^{-2}$, e $V = 0$ quando $h = 0$ (o zero arbitrário mencionado anteriormente).

A energia total é a soma das energias cinética e potencial de uma partícula:

$$E = E_K + E_P \qquad \text{(R2.2)}$$

2.2 UNIDADES DE ENERGIA

A unidade SI de energia é o *joule* (J), que é definido como

$$1\ \text{J} = 1\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-2} \qquad \text{(R2.3)}$$

As unidades de energia *caloria* (cal) e *quilocaloria* (kcal) ainda são encontradas na literatura química: por definição, 1 cal = 4,184 J. Uma energia de 1 cal é suficiente para elevar a temperatura de 1 g de água de 1 °C.

A velocidade de variação de energia é chamada de **potência**, P, expressa como joules por segundo, ou *watt*, W:

$$1\ \text{W} = 1\ \text{J s}^{-1} \qquad \text{(R2.4)}$$

MECÂNICA CLÁSSICA

A mecânica clássica descreve o comportamento dos objetos em termos de duas equações. Uma expressa o fato de que a energia total é constante na ausência de forças externas; a outra expressa a resposta das partículas devido às forças que atuam sobre elas.

2.3 A TRAJETÓRIA EM TERMOS DA ENERGIA

A **velocidade**, $\boldsymbol{v}$, de uma partícula é a velocidade de mudança de sua posição:

$$v = \frac{d\boldsymbol{r}}{dt} \qquad \text{(R2.5)}$$

A velocidade é um vetor, tendo, portanto, módulo, direção e sentido. O módulo do vetor velocidade é chamado de velocidade escalar, ou simplesmente **velocidade**, v. O **momento linear**, $\boldsymbol{p}$, de uma partícula de massa m está relacionado com o seu vetor velocidade, $\boldsymbol{v}$, por

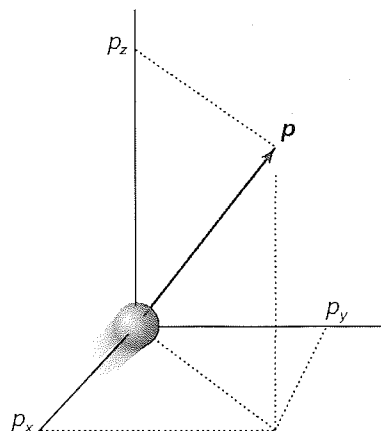
$$\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v} \qquad \text{(R2.6)}$$

Como o vetor velocidade, o vetor momento linear aponta no sentido do deslocamento da partícula (Fig. R2.1). Em termos do momento linear, a energia total de uma partícula é

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \qquad \text{(R2.7)}$$

Esta equação pode ser usada para mostrar que uma partícula terá uma **trajetória** definida, ou uma posição e um momento definidos a cada instante. Por exemplo, considere uma partícula livre para se mover numa direção (ao longo do eixo x), numa região onde $V = 0$ (de modo que a energia é independente da posição). Como $v = dx/dt$, segue das Eqs. R1.6 e R1.7 que

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{2E_K}{m}\right)^{1/2} \qquad \text{(R2.8)}$$

Uma solução desta equação é

R2.1 O momento linear de uma partícula é uma propriedade vetorial e aponta no sentido do movimento.

$$x(t) = x(0) + \left(\frac{2E_K}{m}\right)^{1/2} t \qquad \text{(R2.9)}$$

O momento linear é uma constante:

$$p(t) = mv(t) = m\frac{dx}{dt} = (2mE_K)^{1/2} \qquad \text{(R2.10)}$$

Conseqüentemente, se soubermos a posição e o momento no instante inicial, podemos prever, exatamente, todas as posições e momentos posteriores.

2.4 A SEGUNDA LEI DE NEWTON

A **força**, F, que atua sobre uma partícula livre unidimensional está relacionada com a energia potencial da partícula, V, por

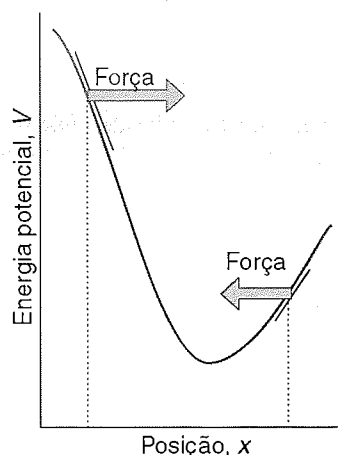
$$F = -\frac{dV}{dx} \qquad \text{(R2.11a)}$$

Esta expressão implica que a força atua no sentido da energia potencial decrescente (Fig. R2.2). Em três dimensões,

$$F = -\nabla V \qquad \nabla = \boldsymbol{i}\frac{\partial}{\partial x} + \boldsymbol{j}\frac{\partial}{\partial y} + \boldsymbol{k}\frac{\partial}{\partial z} \qquad \text{(R2.11b)}$$

A **segunda lei de Newton do movimento** estabelece que a velocidade de variação do momento é igual à força que atua sobre a partícula. Em uma dimensão:

$$\frac{dp}{dt} = F \qquad \text{(R2.12a)}$$

Como $p = m(dx/dt)$ em uma dimensão, é às vezes mais conveniente escrever esta equação como

R2.2 A força que atua sobre uma partícula é determinada pelo coeficiente angular da energia potencial em cada ponto. A força aponta no sentido da energia potencial menor.

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = F \qquad \text{(R2.12b)}$$

A derivada segunda, d^2x/dt^2, é a **aceleração** da partícula, a velocidade de variação da velocidade (neste exemplo, ao longo do eixo x). Segue que, se conhecemos a força que atua em todas as posições e em todos os instantes, então a resolução da Eq. R1.12 dá a trajetória. Este cálculo é equivalente àquele baseado em E, mas é mais adequado em algumas aplicações. Por exemplo, ele pode ser usado para mostrar que se uma partícula de massa m está inicialmente em repouso e é submetida a uma força constante F durante um tempo t, então a sua energia cinética aumenta de zero até

$$E_K = \frac{F^2\tau^2}{2m} \qquad \text{(R2.13)}$$

e então permanece com esta energia depois que a força deixa de agir. Como a força aplicada, F, e o tempo, τ, em que ela atua podem variar arbitrariamente, a solução implica que a energia da partícula pode aumentar para um valor qualquer.

2.5 MOVIMENTO ROTACIONAL

O movimento rotacional de uma partícula em torno de um ponto central é descrito por seu **momento angular**, $\boldsymbol{J}$. O momento angular é um vetor: seu módulo dá a velocidade de rotação da partícula e a sua direção indica o eixo de rotação (Fig. R2.3). O módulo do momento angular, J, é determinado pela expressão

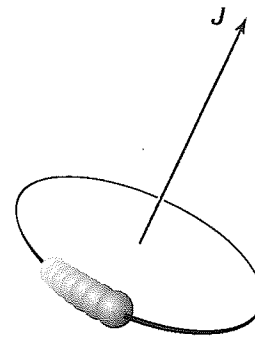
$$J = I\omega \qquad \text{(R2.14)}$$

onde ω é a **velocidade angular** da partícula, a velocidade de variação da sua posição angular (em radianos por segundo), e I o seu **momento de inércia**. Os papéis análogos de m e I, de v e ω e de p e J nos movimentos translacional e rotacional, respectivamente, devem ser memorizados, porque eles nos fornecem um modo imediato de escrever e recordar equações. Para uma partícula pontual de massa m se movimentando num círculo de raio r, o momento de inércia em torno do eixo de rotação é dado pela expressão

$$I = mr^2 \qquad \text{(R2.15)}$$

Para que o movimento de rotação seja acelerado, é necessário aplicar um **torque**, $\boldsymbol{T}$, uma força que atua no sentido da rotação. Neste caso, a equação de Newton é escrita como

$$\frac{d\boldsymbol{J}}{dt} = \boldsymbol{T} \qquad \text{(R2.16)}$$

Se um torque constante for aplicado durante um tempo τ, a energia rotacional de um corpo, inicialmente em repouso, aumenta até

R2.3 O momento angular de uma partícula é representado por um vetor ao longo do eixo de rotação e perpendicular ao plano de rotação. O comprimento do vetor representa o módulo do momento angular. O sentido do movimento é no sentido horário para um observador que olha na direção do vetor.

$$E_K = \frac{T^2\tau^2}{2I} \qquad \text{(R2.17)}$$

A implicação desta equação é que se um torque apropriado for aplicado, a energia rotacional pode aumentar, no período em que o torque está sendo aplicado, para um valor arbitrário.

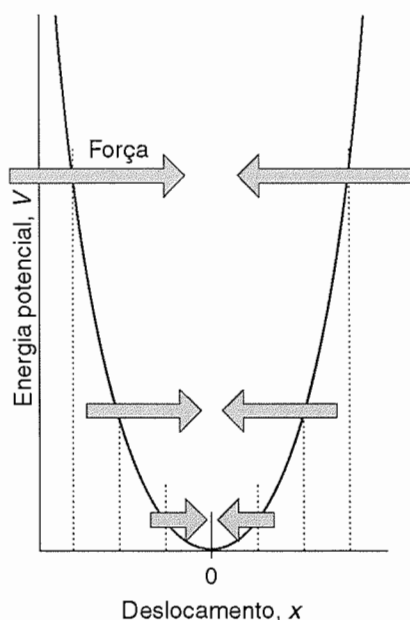
2.6 O OSCILADOR HARMÔNICO

Um **oscilador harmônico** consiste em uma partícula que sofre a ação de uma força restauradora proporcional ao seu deslocamento em relação à sua posição de equilíbrio:

$$F = -kx \qquad \text{(R2.18)}$$

Um exemplo é o de uma partícula ligada a um suporte rígido através de uma mola. A constante de proporcionalidade k é chamada de **constante de força da mola**; quanto mais rígida for a mola, maior a constante da mola. O sinal negativo em F significa que a direção da força é oposta à do deslocamento (Fig. R2.4).

O movimento de uma partícula que tem um movimento harmônico é determinado substituindo-se a expressão para a força, Eq. R2.18, na equação de Newton, Eq. R2.12b. A equação resultante é

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

R2.4 Força que atua numa partícula que faz um movimento harmônico. A força é dirigida para o deslocamento zero e é proporcional ao deslocamento. A energia potencial correspondente é parabólica (proporcional a x^2).

Uma solução é

$$x(t) = A \operatorname{sen} \omega t \qquad p(t) = m\omega A \cos \omega t \qquad \omega = (k/m)^{1/2} \quad \text{(R2.19)}$$

Estas soluções mostram que a posição da partícula varia **harmonicamente** (isto é, como sen ωt) com uma freqüência $\nu = \omega/2\pi$. Elas também mostram que a partícula é estacionária ($p = 0$) quando o deslocamento, x, tem seu valor máximo, A, que é chamado a **amplitude** do movimento.

A energia total de um oscilador harmônico clássico é proporcional ao quadrado da amplitude de seu movimento. Para confirmar este comentário observamos que a energia cinética é

$$E_K = \frac{p^2}{2m} = \frac{(m\omega A \cos \omega t)^2}{2m} = \tfrac{1}{2}m\omega^2 A^2 \cos 2\omega t \quad \text{(R2.20)}$$

Então, como $\omega = (k/m)^{1/2}$, esta expressão pode ser escrita

$$E_K = \tfrac{1}{2}kA^2 \cos^2 \omega t \quad \text{(R2.21)}$$

A força no oscilador é $F = -kx$, e assim segue da relação $F = -dV/dx$ que a energia potencial de um oscilador harmônico é

$$V = \tfrac{1}{2}kx^2 = \tfrac{1}{2}kA^2 \operatorname{sen}^2 \omega t \quad \text{(R2.22)}$$

A energia total é então

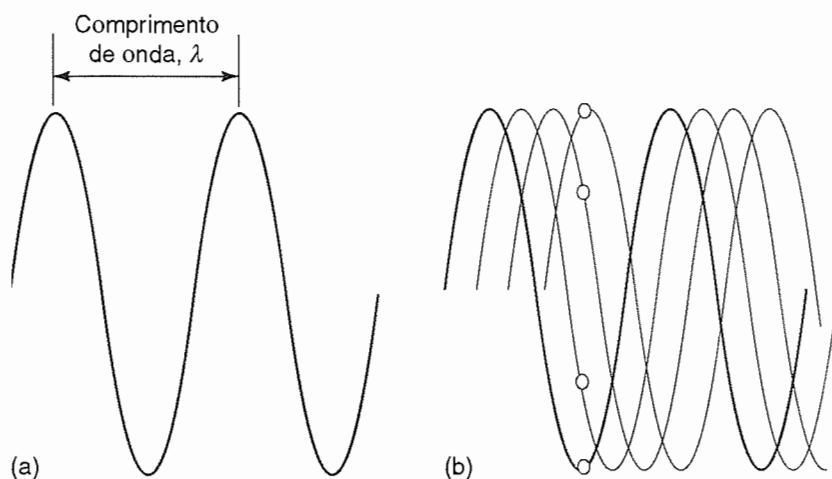
$$E = \tfrac{1}{2}kA^2 \cos^2 \omega t + \tfrac{1}{2}kA^2 \operatorname{sen}^2 \omega t = kA^2 \quad \text{(R2.23)}$$

(Usamos $\cos^2 \omega t + \operatorname{sen}^2 \omega t = 1$.) Isto é, a energia do oscilador é constante e, para uma determinada constante da mola, é determinada por seu deslocamento máximo. Segue-se que a energia de uma partícula oscilando pode aumentar até um valor qualquer através do estiramento da mola até uma amplitude desejada qualquer A. Observe que a freqüência do movimento depende somente das propriedades inerentes do oscilador (representadas por k e m) e é independente da energia; a amplitude fixa o valor da energia, através de $E = \tfrac{1}{2}kA^2$, e é independente da freqüência. Em outras palavras, a partícula oscilará com a mesma freqüência independente da amplitude de seu movimento.

ONDAS

Ondas são perturbações que viajam através do espaço com uma velocidade finita. Exemplos de perturbações incluem o movimento coletivo das moléculas de água nas ondas do mar e de partículas de gás em ondas sonoras. Ondas podem ser caracterizadas por uma **equação de onda**, uma equação diferencial que descreve o movimento da onda no espaço e no tempo. **Ondas harmônicas** são ondas com deslocamentos que podem ser expressos como funções seno ou cosseno. Estes conceitos são usados na física clássica para descrever o caráter ondulatório da radiação eletromagnética, que é o foco da discussão seguinte.

2.7 O CAMPO ELETROMAGNÉTICO

Na física clássica, considera-se a radiação eletromagnética em termos do **campo eletromagnético**, uma perturbação elétrica e magnética oscilante que se espalha como uma onda harmônica por um espaço vazio, o vácuo. A onda viaja a uma velocidade constante, chamada de *velocidade da luz*, c, que é aproximadamente 3×10^8 m s^{-1}. Como sugere seu nome, um campo eletromagnético tem dois componentes, um **campo elétrico** que atua sobre partículas carregadas (em repouso ou em movimento) e um **campo magnético** que atua somente sobre as partículas carregadas que se movimentam. O campo eletromagnético é caracterizado por um **comprimento de onda**, λ (lambda), a distância entre dois máximos, ou dois mínimos, vizinhos da

R2.5 (a) O comprimento de onda, λ, de uma onda é a distância entre dois máximos vizinhos. (b) A onda é vista deslocando-se para a direita com uma velocidade c. Numa determinada posição, a amplitude instantânea da onda muda de um ciclo completo (os quatro pontos mostram metade de um ciclo) quando ela passa um determinado ponto. A freqüência, ν, é o número de ciclos por segundo que ocorrem num determinado ponto. O comprimento de onda e a freqüência estão relacionados por $\lambda\nu = c$.

onda, e por uma **freqüência**, ν (ni), o número de vezes por segundo em que seu deslocamento num ponto fixo retorna ao seu valor original (Fig. R2.5). A freqüência é medida em *hertz*, onde 1 Hz = 1 s^{-1}. O comprimento de onda e a freqüência de uma onda eletromagnética estão relacionadas por

$$\lambda\nu = c \qquad \text{(R2.24)}$$

Logo, quanto menor o comprimento de onda, maior a freqüência. As características de uma onda também são descritas pelo **número de onda**, $\tilde{\nu}$ (ni til), da radiação, onde

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \qquad \text{(R2.25)}$$

O número de onda pode ser interpretado como o número de comprimentos de onda completos em um determinado comprimento. Números de onda são dados, normalmente, em centímetros recíprocos (cm^{-1}), e assim, um número de onda de 5 cm^{-1} indica que há 5 comprimentos de onda completos em 1 cm. A classificação do campo eletromagnético de acordo com sua freqüência e comprimento de onda está resumida na Fig. R2.6.

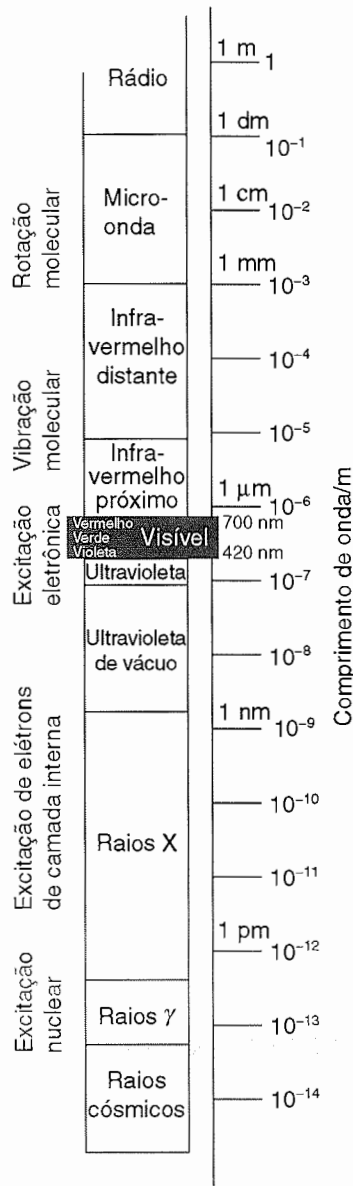
2.8 CARACTERÍSTICAS DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Considere uma perturbação eletromagnética viajando ao longo da direção x com um comprimento de onda λ e uma freqüência ν. As funções que descrevem o campo elétrico oscilante, $\mathcal{E}(x, t)$, e o campo magnético, $B(x, t)$, podem ser escritas como

$$\mathcal{E}(x, t) = \mathcal{E}_0 \cos\{2\pi\nu t - (2\pi/\lambda)x + \phi\} \qquad \text{(R2.26a)}$$

$$B(x, t) = B_0 \cos\{2\pi\nu t - (2\pi/\lambda)x + \phi\} \qquad \text{(R2.26b)}$$

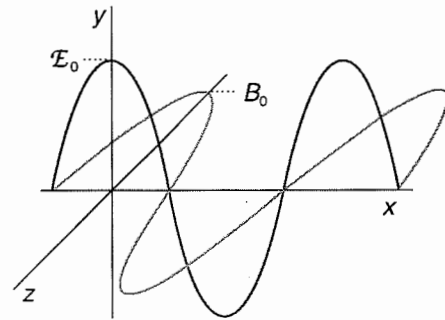
onde $\mathcal{E}_0$ e B_0 são as amplitudes dos campos elétrico e magnético, respectivamente, e o parâmetro ϕ é a **fase** da onda, que varia de $-\pi$ até π e indica a localização relativa dos picos de duas ondas. Se duas ondas, na mesma região de espaço, com o mesmo comprimento de onda estão afastadas de $\phi = \pi$ ou $-\pi$ (de modo que o pico de uma onda coincide com o vale da outra onda), então a onda resultante terá uma amplitude menor. É dito que as ondas interferem destrutivamente. Um valor de $\phi = 0$ (picos coincidentes) corresponde à interferência construtiva ou ao aumento da amplitude.

As Eqs. R2.26a e R2.26b representam a radiação eletromagnética que é **plano polarizada**; ela é chamada assim porque os campos elétricos e magnéticos oscilam cada um deles em um único plano (neste caso, o plano xy e xz, respectivamente, Fig. R2.7). O plano de polarização pode estar orientado em qualquer direção em torno da direção de propagação (a direção x na Fig. R2.7), com os campos elétricos e magnéticos perpendiculares àquela direção (e perpendiculares entre si). Uma outra forma de polarização é a **polarização circular**, na qual os campos elétrico e magnético giram em torno da direção de propagação no sentido horário ou no sentido anti-horário, mas permanecem perpendiculares entre si.

R2.6 As regiões do espectro eletromagnético e os tipos de excitação que surgem em cada região.

É fácil mostrar através da diferenciação que as Eqs. R2.26a e R2.26b satisfazem as seguintes equações:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x,t) = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi(x,t) \qquad \frac{\partial^2}{\partial t^2}\psi(x,t) = -4\pi^2\nu^2\psi(x,t) \tag{R2.27}$$

onde $\psi(x, t)$ é $\mathcal{E}(x, t)$ ou $B(x, t)$.

De acordo com a teoria eletromagnética clássica, a intensidade da radiação eletromagnética é proporcional ao quadrado da amplitude da onda. Por exemplo, os detectores de luz, discutidos no Cap. 16, Vol. 2, são baseados na interação entre o campo elétrico da radiação incidente e o elemento usado na detecção, de modo que as intensidades da luz são proporcionais a $\mathcal{E}_0^2$.

R2.7 A radiação eletromagnética consiste em uma onda onde os campos elétrico e magnético são perpendiculares à direção de propagação (neste caso a direção *x*), e perpendiculares entre si. Esta figura mostra uma onda plano polarizada, com os campos elétrico e magnético oscilando nos plano *xy* e *xz*, respectivamente.

ELETROSTÁTICA

A **eletrostática** é o estudo das interações de cargas elétricas estacionárias. A carga elementar, a magnitude da carga transportada por um único elétron ou próton, é $e \approx 1{,}60 \times 10^{-19}$ C. A magnitude da carga por mol é a constante de Faraday: $F = N_A e = 9{,}65 \times 10^4\ \text{C mol}^{-1}$.

2.9 A INTERAÇÃO COULOMBIANA

Se uma carga pontual q está no vácuo a uma distância r de outra carga pontual q_2, então a energia potencial entre elas é

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{R2.29}$$

A constante e_0 é a **permissividade do vácuo**, uma constante fundamental com o valor de $8{,}85 \times 10^{-12}$ C^2 J^{-1} m^{-1}. (Observe que se r está em metros, m, e as cargas em coulombs, C, então a energia potencial está em joules, J.) Esta relação é chamada a **energia potencial coulombiana** e a interação que ela descreve é a **interação coulombiana** entre duas cargas. A energia potencial coulombiana é igual ao trabalho que deve ser feito para trazer uma carga q_1 do infinito até uma distância r de uma carga q_2.

Segue-se das Eqs. R2.11 e R2.29 que a força elétrica, F, exercida por uma carga q_1 sobre uma segunda carga q_2 tem o módulo

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \qquad \text{(R2.30)}$$

A força em si é um vetor dirigido ao longo da linha que une as duas cargas. Se a carga está em coulombs e a distância em metros, a força é obtida em newtons.

Em um meio diferente do vácuo, a energia potencial de interação entre duas cargas diminui, e a *permissividade* do vácuo é substituída pela **permissividade** do meio, ε. Normalmente, a permissividade de um meio é expressa como um múltiplo da permissividade do vácuo escrevendo-se $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$, onde ε_r é a **permissividade relativa** (ou constante dielétrica) do meio. Para a água, a 25 °C, $\varepsilon_r = 78{,}54$.

2.10 O POTENCIAL COULOMBIANO

A energia potencial de uma carga q_1 na presença de outra carga q_2 pode ser expressa em termos do **potencial coulombiano**, ϕ:

$$V = q_1\phi \qquad \phi = \frac{q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad \text{(R2.31)}$$

As unidades do potencial são joules por coulomb, J C^{-1}, de modo que quando ϕ é multiplicado por uma carga em coulombs, o resultado está em joules. A combinação joule por coulomb ocorre freqüentemente na eletrostática e é chamada de *volt*, V:

$$1\ \text{V} = 1\ \text{J C}^{-1} \qquad \text{(R2.32)}$$

Se existem várias cargas, q_2, q_3, ..., presentes no sistema, o potencial total experimentado pela carga q_1 é a soma do potencial gerado por cada carga:

$$\phi = \phi_2 + \phi_3 + \cdots \qquad \text{(R2.33)}$$

Quando a distribuição de carga é mais complexa que a descrita por cargas pontuais, o potencial coulombiano é descrito em termos de uma densidade de carga, ρ. Se a carga está em coulombs e o comprimento em metros, a densidade de carga é expressa em coulomb por metro cúbico (C m^{-3}). O potencial elétrico que surge de uma distribuição de carga com densidade ρ é a solução da **equação de Poisson**:

$$\nabla^2\phi = -\rho/\varepsilon_0 \qquad \text{(R2.34)}$$

onde $\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$. Se a distribuição for esfericamente simétrica, então ϕ também é e a Eq. R2.34 se reduz à forma usada na *Justificativa 10.2*.

2.11 A INTENSIDADE DO CAMPO ELÉTRICO

Da mesma maneira que a energia potencial de uma carga q_1 pode ser escrita $V = q_1\phi$, também o módulo da força sobre q_1 pode ser escrito como $F = q_1\mathcal{E}$, onde $\mathcal{E}$ é a intensidade do campo elétrico que surge a partir de q_2 ou a partir de uma distribuição de carga mais geral. A intensidade do campo elétrico (que, como a força, é na realidade uma quantidade vetorial) é o negativo do gradiente do potencial elétrico:

$$\mathcal{E} = -\nabla\phi \qquad \text{(R2.35)}$$

2.12 A INTERAÇÃO DIPOLO-DIPOLO

Um problema importante na físico-química é o cálculo da energia potencial de interação entre dois dipolos pontuais com momentos μ_1 e μ_2, separados por um vetor $\boldsymbol{r}$ (Seções 21.5 e 26.11, Vols. 2 e 3, respectivamente). Da teoria eletromagnética clássica, tem-se que a energia potencial de μ_2 no campo elétrico $\mathcal{E}_1$ gerado por μ_1 é determinada pelo produto escalar

$$V = -\boldsymbol{\mathcal{E}}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 \qquad \text{(R2.36)}$$

Para calcular $\mathcal{E}_1$, consideramos uma distribuição de cargas pontuais q_i localizada em x_i, y_i e z_i, em relação à origem (isto é, em r_i). Segue-se das Eqs. FI2.31 e FI2.33 que o potencial coulombiano devido a esta distribuição em um ponto com coordenadas x, y e z é:

$$\phi = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{\{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + (z - z_i)^2\}^{1/2}} \qquad \text{(R2.37)}$$

onde $\boldsymbol{r}$ é a posição do ponto de interesse e os $\boldsymbol{r}_i$ são as posições das cargas q_i. Se admitirmos que todas as cargas estão perto da origem (no sentido de que $\boldsymbol{r}_i << \boldsymbol{r}$), podemos usar uma expansão de Taylor para escrever

$$\phi(r) = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\varepsilon_0}$$

$$\left\{\frac{1}{r} + \left(\frac{\partial\{(x-x_i)^2+(y-y_i)^2+(z-z_i)^2\}^{1/2}}{\partial x_i}\right)_{x_i=0} x_i + \cdots\right\}$$

$$= \sum_i \frac{q_i}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{1}{r} + \frac{xx_i}{r^3} + \cdots\right\} \quad \text{(R2.38)}$$

as elipses (...) incluem os termos que surgem das derivadas em relação a y_i e z_i e das derivadas de ordens maiores. Se a distribuição de carga é eletricamente neutra, o primeiro termo desaparece porque $\sum q_i = 0$. A seguir, notamos que $\sum q_i x_i = \mu_x$ (o mesmo podendo ser escrito para as componentes segundo y e z). Isto é,

$$\phi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r^3}(\mu_x x + \mu_y y + \mu_z z)$$

$$= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\mu_1 \cdot r \quad \text{(R2.39)}$$

Da Eq. R2.35, a intensidade do campo elétrico é

$$\mathcal{E}_1 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\nabla\frac{\mu_1 \cdot r}{r^3} = -\frac{\mu_1}{4\pi\varepsilon_0 r^3} - \frac{\mu_1 \cdot r}{4\pi\varepsilon_0}\nabla\frac{1}{r^3} \quad \text{(R2.40)}$$

Segue das Eqs. R2.36 e R2.40 que

$$V = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{4\pi\varepsilon_0 r^3} - 3\frac{(\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r)}{4\pi\varepsilon_0 r^5} \quad \text{(R2.41)}$$

Para o arranjo mostrado na Fig. 21.10, em que $\mu_1 \cdot r = \mu_1 r \cos\theta$ e $\mu_2 \cdot r = \mu_2 r \cos\theta$, a Eq. R2.41 fica

$$V = \frac{\mu_1\mu_2 f(\theta)}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \qquad f(\theta) = 1 - 3\cos^2\theta \quad \text{(R2.42)}$$

que é a Eq. R2.24.

2.13 CORRENTE ELÉTRICA E POTÊNCIA ELÉTRICA

O movimento de cargas dá origem a uma **corrente** elétrica, I. A corrente elétrica é medida em *ampère*, A, onde

$$1\text{ A} = 1\text{ C s}^{-1} \quad \text{(R2.43)}$$

Se a corrente flui de uma região de potencial ϕ_i até uma região de potencial ϕ_f, ou seja, através de uma **diferença de potencial** $\Delta\phi = \phi_f - \phi_i$, a velocidade com que o trabalho é feito é a corrente (a velocidade de transferência de carga) multiplicada pela diferença de potencial, $I\Delta f$. A velocidade com que o trabalho elétrico é feito é a **potência elétrica**, P, assim

$$P = I\Delta\phi \quad \text{(R2.44)}$$

Com a corrente em ampères e a diferença de potencial em volts, a potência fica em watts. A energia total, E, fornecida num intervalo de tempo Δt é a potência (a velocidade de fornecimento de energia) multiplicada pelo intervalo de tempo:

$$E = P\Delta t = I\Delta\phi\Delta t \quad \text{(R2.45)}$$

A energia é obtida em joules quando a corrente está em ampères, a diferença de potencial em volts e o tempo em segundos.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

R.P. Feynman, R.B. Leighton, and M. Sands, *The Feynman lectures on physics*, Vols 1–3. Addison-Wesley, Reading (1966).

G.A.D. Ritchie and D.S. Sivia, *Foundations of physics for chemists*. Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press (2000).

W.S. Warren, *The physical basis of chemistry*. Academic Press, San Diego (2000).

R. Wolfson and J.M. Pasachoff, *Physics for scientists and engineers with modern physics*. Addison-Wesley, Reading (1999).

SEÇÃO DE DADOS

As tabelas desta seção reproduzem e ampliam as tabelas resumidas que aparecem ao longo do texto, e seguem a sua respectiva numeração. Os estados padrões referem-se à pressão $p^{\ominus} = 1$ bar. As referências gerais são as seguintes:

AIP: D.E. Gray (ed.), *American Institute of Physics handbook*. McGraw-Hill, New York (1972).

AS: M. Abramowitz and I.A. Stegun (ed.), *Handbook of mathematical functions*. Dover, New York (1963).

E: J. Emsley, *The elements*. Oxford University Press (1991).

HCP: D.R. Lide (ed.), *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton (2000).

JL: A.M. James and M.P. Lord, *Macmillan's chemical and physical data*. Macmillan, London (1992).

KL: G.W.C. Kaye and T.H. Laby (ed.), *Tables of physical and chemical constants*. Longman, London (1973).

LR: G.N. Lewis and M. Randall, revised by K.S. Pitzer and L. Brewer, *Thermodynamics*. McGraw-Hill, New York (1961).

NBS: *NBS tables of chemical thermodynamic properties*, published as *J. Phys. and Chem. Reference Data*, **11**, Supplement 2 (1982).

RS: R.A. Robinson and R.H. Stokes, *Electrolyte solutions*. Butterworth, London (1959).

TDOC: J.B. Pedley, J.D. Naylor, and S.P. Kirby, *Thermochemical data of organic compounds*. Chapman & Hall, London (1986).

SUMÁRIO

Apresenta-se a seguir uma relação de todas as tabelas existentes no texto. As tabelas que estão incluídas nesta *Seção de Dados* estão assinaladas com um asterisco (*). As outras podem ser encontradas nas páginas indicadas entre parênteses.

Propriedades físicas de algumas substâncias

	ρ/(g cm^{-3}) a 293 K†	**T_f/K**	**T_{eb}/K**
Elementos			
Alumínio(s)	2,698	933,5	2740
Argônio(g)	1,381	83,8	87,3
Boro(s)	2,340	2573	3931
Bromo(l)	3,123	265,9	331,9
Carbono(s, grafita)	2,260	3700s	
Carbono(s, diamante)	3,513		
Chumbo(s)	11,350	600,6	2013
Criptônio(g)	2,413	116,6	120,8
Cloro(g)	1,507	172,2	239,2
Cobre(s)	8,960	1357	2840
Enxofre(s, α)	2,070	386,0	717,8
Ferro(s)	7,874	1808	3023
Flúor(g)	1,108	53,5	85,0
Fósforo (s, branco)	1,820	317,3	553
Hélio(g)	0,125		4,22
Hidrogênio(g)	0,071	14,0	20,3
Iodo(s)	4,930	386,7	457,5
Lítio(s)	0,534	453,7	1620
Magnésio(s)	1,738	922,0	1363
Mercúrio(l)	13,546	234,3	629,7
Neônio(g)	1,207	24,5	27,1
Nitrogênio(g)	0,880	63,3	77,4
Ouro(s)	19,320	1338	3080
Oxigênio(g)	1,140	54,8	90,2
Potássio(s)	0,862	336,8	1047
Prata(s)	10,500	1235	2485
Sódio(s)	0,971	371,0	1156
Urânio(s)	18,950	1406	4018
Xenônio(g)	2,939	161,3	166,1
Zinco(s)	7,133	692,7	1180

	ρ/(g cm^{-3}) a 293 K†	**T_f/K**	**T_{eb}/K**
Compostos inorgânicos			
$CaCO_3$(s, calcita)	2,71	1612	1171d
$CuSO_4 \cdot 5H2$(s)	2,284	383($-H_2O$)	423($-5H_2O$)
HBr(g)	2,77	184,3	206,4
HCl(g)	1,187	159,0	191,1
HI(g)	2,85	222,4	237,8
H_2O(l)	0,997	273,2	373,2
D_2O(l)	1,104	277,0	374,6
NH_3(g)	0,817	195,4	238,8
KBr(s)	2,750	1003	1708
KCl(s)	1,984	1049	1773s
NaCl(s)	2,165	1074	1686
H_2SO_4(l)	1,841	283,5	611,2
Compostos orgânicos			
Acetaldeído, CH_3CHO(l, g)	0,788	152	293
Acetona, $(CH_3)_2CO$(l)	0,787	178	329
Ácido acético, CH_3COOH(l)	1,049	289,8	391
Anilina, $C_6H_5NH_2$(l)	1,026	267	457
Antraceno, $C_{14}H_{10}$(s)	1,243	490	615
Benzeno, C_6H_6(l)	0,879	278,6	353,2
Clorofórmio, $CHCl_3$(l)	1,499	209,6	334
Etanol, C_2H_5OH(l)	0,789	156	351,4
Fenol, C_6H_5OH(s)	1,073	314,1	455,0
Formaldeído, HCHO(g)		181	254,0
Glicose, $C_6H_{12}O_6$(s)	1,544	415	
Metano, CH_4(g)		90,6	111,6
Metanol, CH_3OH(l)	0,791	179,2	337,6
Naftaleno, $C_{10}H_8$(s)	1,145	353,4	491
Octano, C_8H_{18}(l)	0,703	216,4	398,8
Sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$(s)	1,588	457d	
Tetracloreto de carbono, CCl_4(l)	1,63	250	349,9

d: decompõe-se; s: sublima; Fontes: AIP, E, HCP, KL; †Dos gases, nos seus respectivos pontos de ebulição.

Massas e abundâncias naturais de alguns nuclídeos

Nuclídeo		*m*/u	Abundância/%
H	^{1}H	1,0078	99,985
	^{2}H	2,0140	0,015
He	^{3}He	3,0160	0,000 13
	^{4}He	4,0026	100
Li	^{6}Li	6,0151	7,42
	^{7}Li	7,0160	92,58
B	^{10}B	10,0129	19,78
	^{11}B	11,0093	80,22
C	^{12}C	12*	98,89
	^{13}C	13,0034	1,11
N	^{14}N	14,0031	99,63
	^{15}N	15,0001	0,37
O	^{16}O	15,9949	99,76
	^{17}O	16,9991	0,037
	^{18}O	17,9992	0,204
F	^{19}F	18,9984	100
P	^{31}P	30,9738	100
S	^{32}S	31,9721	95,0
	^{33}S	32,9715	0,76
	^{34}S	33,9679	4,22
Cl	^{35}Cl	34,9688	75,53
	^{37}Cl	36,9651	24,4
Br	^{79}Br	78,9183	50,54
	^{81}Br	80,9163	49,46
I	^{127}I	126,9045	100

*Valor exato.

TABELA 24.1 Seções de colisão, σ/nm^2

Ar	0,36
C_2H_4	0,64
C_6H_6	0,88
CH_4	0,46
Cl_2	0,93
CO_2	0,52
H_2	0,27
He	0,21
N_2	0,43
Ne	0,24
O_2	0,40
SO_2	0,58

Fonte: KL

TABELA 24.2 Propriedades de transporte dos gases a 1 atm

	$\kappa/(J\ K^{-1}\ m^{-1}\ s^{-1})$	$\eta/\mu P$	
	273 K	273 K	293 K
Ar	0,0241	173	182
Ar	0,0163	210	223
C_2H_4	0,0164	97	103
CH_4	0,0302	103	110
Cl_2	0,079	123	132
CO_2	0,0145	136	147
H_2	0,1682	84	88
He	0,1442	187	196
Kr	0,0087	234	250
N_2	0,0240	166	176
Ne	0,0465	298	313
O_2	0,0245	195	204
Xe	0,0052	212	228

Fonte: KL

TABELA 24.4 Viscosidades de líquidos a 298 K, $\eta/(10^{-3}\ \mathrm{kg\ m^{-1}\ s^{-1}})$

Ácido sulfúrico	27
Água†	0,891
Benzeno	0,601
Etanol	1,06
Mercúrio	1,55
Metanol	0,553
Pentano	0,224
Tetracloreto de carbono	0,880

†A viscosidade da água, sobre todo o intervalo em que ela é líquida, é representada pela seguinte expressão, com erro menor do que 1%

$\log(\eta_{20}/\eta) = A/B$,

$A = 1{,}370\,23(t-20) + 8{,}36 \times 10^{-4}(t-20)^2$

$B = 109 + t \qquad t = \theta/°\mathrm{C}$

Para converter kg m^{-1} s^{-1} a centipoise (cP) multiplique por 10^3 (assim $\eta \approx 1$ cP para a água).
Fontes: AIP, KL

TABELA 24.5 Condutividades iônicas limites em água a 298 K, $\lambda/(\mathrm{mS\ m^2\ mol^{-1}})$

Cátions		**Ânions**	
Ba^{2+}	12,72	Br^-	7,81
Ca^{2+}	11,90	$CH_3CO_2^-$	4,09
Cs^+	7,72	Cl^-	7,635
Cu^{2+}	10,72	ClO_4^-	6,73
H^+	34,96	CO_3^{2-}	13,86
K^+	7,350	$(CO_2)_2^{2-}$	14,82
Li^+	3,87	F^-	5,54
Mg^{2+}	10,60	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	30,27
Na^+	5,010	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	44,20
$[N(C_2H_5)_4]^+$	3,26	HCO_2^-	5,46
$[N(CH_3)_4]^+$	4,49	I^-	7,68
NH_4^+	7,35	NO_3^-	7,146
Rb^+	7,78	OH^-	19,91
Sr^{2+}	11,89	SO_4^{2-}	16,00
Zn^{2+}	10,56		

Fontes: KL, RS

TABELA 24.6 Mobilidades iônicas em água a 298 K, $u/(10^{-8}\ \mathrm{m^2\ s^{-1}\ V^{-1}})$

Cátions		**Ânions**	
Ag^+	6,24	Br^-	8,09
Ca^{2+}	6,17	$CH_3CO_2^-$	4,24
Cu^{2+}	5,56	Cl^-	7,91
H^+	36,23	CO_3^{2-}	7,46
K^+	7,62	F^-	5,70
Li^+	4,01	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	10,5
Na^+	5,19	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	11,4
NH_4^+	7,63	I^-	7,96
$[N(CH_3)_4]^+$	4,65	NO_3^-	7,40
Rb^+	7,92	OH^-	20,64
Zn^{2+}	5,47	SO_4^{2-}	8,29

Fontes: Principalmente Tabela 24.4 e $u = \lambda/zF$.

TABELA 24.7 Coeficientes de Debye-Hückel-Onsager para eletrólitos (1,1) a 25 °C

Solvente	**$A/(\mathrm{mS\ m^2\ mol^{-1}}/(\mathrm{mol\ L^{-1}})^{1/2})$**	**$B/(\mathrm{mol\ L^{-1}})^{-1/2}$**
Acetona (propanona)	3,28	1,63
Acetonitrila	2,29	0,716
Água	6,020	0,229
Etanol	8,97	1,83
Metanol	15,61	0,923
Nitrobenzeno	4,42	0,776
Nitrometano	111	0,708

Fonte: J.O'M. Bockris e A.K.N. Reddy, *Modern electrochemistry*. Plenum, New York (1970).

TABELA 24.8 Coeficientes de difusão a 25 °C, $D/(10^{-9}\ m^2\ s^{-1})$

Moléculas em líquidos				Íons em água			
I_2 no hexano	4,05	H_2 no CCl_4(l)	9,75	K^+	1,96	Br^-	2,08
no benzeno	2,13	N_2 no CCl_4(l)	3,42	H^+	9,31	Cl^-	2,03
CCl_4 no heptano	3,17	O_2 no CCl_4(l)	3,82	Li^+	1,03	F^-	1,46
Glicina na água	1,055	Ar no CCl_4(l)	3,63	Na^+	1,33	I^-	2,05
Dextrose na água	0,673	CH_4 no CCl_4(l)	2,89			OH^-	5,03
Sacarose na água	0,5216	H_2O na água	2,26				
		CH_3OH na água	1,58				
		C_2H_5OH na água	1,24				

Fonte: AIP e (no caso dos íons) $\lambda = zuF$ junto com a Tabela 24.5.

TABELA 25.1 Dados cinéticos de reações de primeira ordem

	Fase	θ/°C	k/s^{-1}	$t_{1/2}$
$2\ N_2O_5 \longrightarrow 4\ NO_2 + O_2$	g	25	$3,38 \times 10^{-5}$	5,70 h
	HNO_3(l)	25	$1,47 \times 10^{-6}$	131 h
	Br_2(l)	25	$4,27 \times 10^{-5}$	4,51 h
$C_2H_6 \longrightarrow 2\ CH_3$	g	700	$5,36 \times 10^{-4}$	21,6 min
Ciclopropano $\longrightarrow$ propeno	g	500	$6,71 \times 10^{-4}$	17,2 min
$CH_3N_2CH_3 \longrightarrow C_2H_6 + N_2$	g	327	$3,4 \times 10^{-4}$	34 min
Sacarose $\longrightarrow$ glicose + frutose	aq(H^+)	25	$6,0 \times 10^{-5}$	3,2 h

g: Limite de fase gasosa a alta pressão.
Fontes: Principalmente K.J. Laidler, *Chemical kinetics*. Harper & Row, New York (1987); M.J. Pilling e P.W. Seakins, *Reaction kinetics*. Oxford University Press (1995); J. Nicholas, *Chemical kinetics*. Harper & Row, New York (1976). Veja também JL.

TABELA 25.2 Dados cinéticos de reações de segunda ordem

	Fase	θ/°C	$k/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$
$2\ NOBr \longrightarrow 2\ NO + Br_2$	g	10	0,80
$2\ NO_2 \longrightarrow 2\ NO + O_2$	g	300	0,54
$H_2 + I_2 \longrightarrow 2\ HI$	g	400	$2,42 \times 10^{-2}$
$D_2 + HCl \longrightarrow DH + DCl$	g	600	0,141
$2\ I \longrightarrow I_2$	g	23	7×10^9
	hexano	50	$1,8 \times 10^{10}$
$CH_3Cl + CH_3O^-$	metanol	20	$2,29 \times 10^{-6}$
$CH_3Br + CH_3O^-$	metanol	20	$9,23 \times 10^{-6}$
$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$	água	25	$1,35 \times 10^{11}$
	gelo	−10	$8,6 \times 10^{12}$

Fontes: Principalmente K.J. Laidler, *Chemical kinetics*. Harper & Row, New York (1987); M.J. Pilling e P.W. Seakins, *Reaction kinetics*. Oxford University Press (1995); J. Nicholas, *Chemical kinetics*. Harper & Row, New York (1976).

TABELA 25.4 Parâmetros de Arrhenius

Reações de primeira ordem	A/s^{-1}	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
Ciclopropano $\longrightarrow$ propeno	$1,58 \times 10^{15}$	272
$CH_3NC \longrightarrow CH_3CN$	$3,98 \times 10^{13}$	160
cis-CHD=CHD $\longrightarrow$ *trans*-CHD=CHD	$3,16 \times 10^{12}$	256
Ciclobutano $\longrightarrow 2\ C_2H_4$	$3,98 \times 10^{13}$	261
$C_2H_5I \longrightarrow C_2H_4 + HI$	$2,51 \times 10^{17}$	209
$C_2H_6 \longrightarrow 2\ CH_3$	$2,51 \times 10^{7}$	384
$2\ N_2O_5 \longrightarrow 4\ NO_2 + O_2$	$4,94 \times 10^{13}$	103
$N_2O \longrightarrow N_2 + O$	$7,94 \times 10^{11}$	250
$C_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + H$	$1,0 \times 10^{13}$	167
Reações de segunda ordem em fase gasosa	$A/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$O + N_2 \longrightarrow NO + N$	1×10^{11}	315
$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$	8×10^{10}	42
$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$	8×10^{10}	23
$2\ CH_3 \longrightarrow C_2H_6$	2×10^{10}	aprox. 0
$NO + Cl_2 \longrightarrow NOCl + Cl$	$4,0 \times 10^{9}$	85
$SO + O_2 \longrightarrow SO_2 + O$	3×10^{8}	27
$CH_3 + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5$	2×10^{8}	44
$C_6H_5 + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H$	1×10^{8}	aprox. 25
Reações de segunda ordem em solução	$A/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$C_2H_5ONa + CH_3I$ em etanol	$2,42 \times 10^{11}$	81,6
$C_2H_5Br + OH^-$ em água	$4,30 \times 10^{11}$	89,5
$C_2H_5I + C_2H_5O^-$ em etanol	$1,49 \times 10^{11}$	86,6
$CH_3I + C_2H_5O^-$ em etanol	$2,42 \times 10^{11}$	81,6
$C_2H_5Br + OH^-$ em etanol	$4,30 \times 10^{11}$	89,5
$CO_2 + OH^-$ em água	$1,5 \times 10^{10}$	38
$CH_3I + S_2O_3^{2-}$ em água	$2,19 \times 10^{12}$	78,7
Sacarose + H_2O em água acidificada	$1,50 \times 10^{15}$	107,9
Solvólise do $(CH_3)_3CCl$		
em água	$7,1 \times 10^{16}$	100
em metanol	$2,3 \times 10^{13}$	107
em etanol	$3,0 \times 10^{13}$	112
em ácido acético	$4,3 \times 10^{13}$	111
em clorofórmio	$1,4 \times 10^{4}$	45
$C_6H_5NH_2 + C_6H_5COCH_2Br$		
em benzeno	91	34

Fontes: Principalmente J. Nicholas, *Chemical kinetics*. Harper & Row, New York (1976) e A.A. Frost e R.G. Pearson, *Kinetics and mechanism*. Wiley, New York (1961).

TABELA 27.1 Parâmetros de Arrhenius de reações em fase gasosa

	$A/(\text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1})$		$E_a/(\text{kJ mol}^{-1})$	P
	Experimental	**Teórico**		
$2\ NOCl \longrightarrow 2\ NO + Cl_2$	$9{,}4 \times 10^{9}$	$5{,}9 \times 10^{10}$	102,0	0,16
$2\ NO_2 \longrightarrow 2\ NO + O_2$	$2{,}0 \times 10^{9}$	$4{,}0 \times 10^{10}$	111,0	$5{,}0 \times 10^{-2}$
$2\ ClO \longrightarrow Cl_2 + O_2$	$6{,}3 \times 10^{7}$	$2{,}5 \times 10^{10}$	0,0	$2{,}5 \times 10^{-3}$
$H_2 + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6$	$1{,}24 \times 10^{6}$	$7{,}4 \times 10^{11}$	180	$1{,}7 \times 10^{-6}$
$K + Br_2 \longrightarrow KBr + Br$	$1{,}0 \times 10^{12}$	$2{,}1 \times 10^{11}$	0,0	4,8

Fontes: Principalmente M.J. Pilling e P.W. Seakins, *Reaction kinetics*. Oxford University Press (1995).

TABELA 27.2 Parâmetros de Arrhenius de reações em solução. Veja Tabela 25.4

TABELA 28.1 Entalpias máximas observadas na adsorção física, $\Delta_{ad}H^{\ominus}/(\text{kJ mol}^{-1})$

C_2H_2	−38	H_2	−84
C_2H_4	−34	H_2O	−59
CH_4	−21	N_2	−21
Cl_2	−36	NH_3	−38
CO	−25	O_2	−21
CO_2	−25		

Fonte: D.O. Haywood e B.M.W. Trapnell, *Chemisorption*. Butterworth (1964).

TABELA 28.2 Entalpias de adsorção química, $\Delta_{ad}H^{\ominus}/(\text{kJ mol}^{-1})$

Adsorvato	**Adsorvente (substrato)**											
	Ti	**Ta**	**Nb**	**W**	**Cr**	**Mo**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Rh**	**Pt**
H_2		−188			−188	−167	−71	−134			−117	
N_2		−586						−293				
O_2						−720					−494	−293
CO	−640							−192	−176			
CO_2	−682	−703	−552	−456	−339	−372	−222	−225	−146	−184		
NH_3				−301				−188		−155		
C_2H_4		−577		−427	−427			−285		−243	−209	

Fonte: D.O. Haywood e B.M.W. Trapnell, *Chemisorption*. Butterworth (1964).

TABELA 28.3 Energias de ativação de reações catalisadas

	Catalisador	E_a/(kJ mol^{-1})
$2\,HI \longrightarrow H_2 + I_2$	Nenhum	184
	Au(s)	105
	Pt(s)	59
$2\,NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\,H_2$	Nenhum	350
	W(s)	162
$2\,N_2O \longrightarrow 2\,N_2 + O_2$	Nenhum	245
	Au(s)	121
	Pt(s)	134
Pirólise do $(C_2H_5)_2O$	Nenhum	224
	I_2(g)	144

Fonte: G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis*. Clarendon Press, Oxford (1986).

TABELA 29.1 Densidades de corrente de troca e coeficientes de transferência a 298 K

Reação	Eletrodo	j_0/(A cm^{-2})	α
$2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$	Pt	$7{,}9 \times 10^{-4}$	
	Cu	1×10^{-6}	
	Ni	$6{,}3 \times 10^{-6}$	0,58
	Hg	$7{,}9 \times 10^{-13}$	0,50
	Pb	$5{,}0 \times 10^{-12}$	
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	Pt	$2{,}5 \times 10^{-3}$	0,58
$Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$	Pt	$4{,}0 \times 10^{-5}$	0,75

Fontes: Principalmente J.O'M. Bockris e A.K.N. Reddy, *Modern electrochemistry*. Plenum, New York (1970).

TABELAS DE CARACTERES

OS GRUPOS C_1, C_s, C_i

C_1 (1)	E	$h = 1$
A	1	

$C_s = C_h$ (m)	E	σ_h	$h = 2$	
A′	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A″	1	−1	z, R_x, R_y	yz, xz

$C_i = S_2$ ($\bar{1}$)	E	i	$h = 2$	
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	1	−1	x, y, z	

OS GRUPOS C_{nv}

C_{2v}, $2mm$	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2	
A_2	1	1	−1	−1	xy	R_z
B_1	1	−1	1	−1	x, xz	R_y
B_2	1	−1	−1	1	y, yz	R_x

C_{3v}, $3m$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$	
A_1	1	1	1	z, z^2, x^2+y^2	
A_2	1	1	−1		R_z
E	2	−1	0	$(x, y), (xy, x^2-y^2)$ (xz, yz)	(R_x, R_y)

C_{4v}, $4mm$	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h = 8$	
A_1	1	1	1	1	1	z, z^2, x^2+y^2	
A_2	1	1	1	−1	1		R_z
B_1	1	1	−1	1	−1	x^2-y^2	
B_2	1	1	−1	−1	1	xy	
E	2	−2	0	0	0	$(x, y), (xz, yz)$	(R_x, R_y)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$	$h = 10, \alpha = 72°$	
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2+y^2	
A_2	1	1	1	−1		R_z
E_1	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	$(x, y), (xz, yz)$	(R_x, R_y)
E_2	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0	(xy, x^2-y^2)	

C_{6v}, $6mm$	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	$h = 12$	
A_1	1	1	1	1	1	1	z, z^2, x^2+y^2	
A_2	1	1	1	1	−1	1		R_z
B_1	1	−1	1	−1	−1	1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1		
E_1	2	−2	−1	1	0	0	$(x, y), (xz, yz)$	(R_x, R_y)
E_2	2	2	−1	−1	0	0	(xy, x^2-y^2)	

$C_{\infty v}$	E	$2C_\phi$†	$\infty\sigma_v$	$h = \infty$	
A_1 (Σ^+)	1	1	1	z, z^2, x^2+y^2	
A_2 (Σ^-)	1	1	−1		R_z
E_1 (Π)	2	$2\cos\phi$	0	$(x, y), (xz, yz)$	(R_x, R_y)
E_2 (Δ)	2	$2\cos 2\phi$	0	(xy, x^2-y^2)	

†Só há um membro desta classe se $\phi = \pi$.

OS GRUPOS D_n

D_2, 222	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2	
B_1	1	1	−1	−1	z, xy	R_z
B_2	1	−1	1	−1	y, xz	R_y
B_3	1	−1	−1	1	x, yz	R_x

D_3, 32	E	$2C_3$	$3C_2'$	$h = 6$	
A_1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$	
A_2	1	1	−1	z	R_z
E	2	−1	0	$(x, y), (xz, yz), (xy, x^2 - y^2)$	(R_x, R_y)

D_4, 422	E	C_2	$2C_4$	$2C_2'$	$2C_2''$	$h = 8$	
A_1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$	
A_2	1	1	1	−1	−1	z	R_z
B_1	1	1	−1	1	−1	$x^2 - y^2$	
B_2	1	1	−1	−1	1	xy	
E	2	−2	0	0	0	$(x, y), (xz, yz)$	(R_x, R_y)

OS GRUPOS D_{nh}

D_{3h}, $\bar{6}2m$	E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3C_2'$	$3\sigma_v$	$h = 12$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$	
A_2'	1	1	1	1	−1	−1		R_z
A_1''	1	−1	1	−1	1	−1		
A_2''	1	−1	1	−1	−1	1	z	
E'	2	2	−1	−1	0	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2)$	
E''	2	−2	−1	1	0	0	(xz, yz)	(R_x, R_y)

D_{4h}, $4/mmm$	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h = 16$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$	
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1		R_z
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	$x^2 - y^2$	
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	xy	
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(xz, yz)	(R_x, R_y)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$	$h = 20$	$\alpha = 72°$
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$	
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1		R_z
E_1'	2	$2 \cos \alpha$	$2 \cos 2\alpha$	0	2	$2 \cos \alpha$	$2 \cos 2\alpha$	0	(x, y)	
E_2'	2	$2 \cos 2\alpha$	$2 \cos \alpha$	0	2	$2 \cos 2\alpha$	$2 \cos \alpha$	0	$(x^2 - y^2, xy)$	
A_1''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_1''	2	$2 \cos \alpha$	$2 \cos 2\alpha$	0	−2	$-2 \cos \alpha$	$-2 \cos 2\alpha$	0	(xz, yz)	(R_x, R_y)
E_2''	2	$2 \cos 2\alpha$	$2 \cos \alpha$	0	−2	$-2 \cos 2\alpha$	$-2 \cos \alpha$	0		

$D_{\infty h}$	E	$2C_\phi$	$\infty C_2'$	i	$2iC_\infty$	iC_2'	$h = \infty$	
A_{1g} (Σ_g^+)	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$	
A_{1u} (Σ_u^+)	1	1	1	−1	−1	−1	z	
A_{2g} (Σ_g^-)	1	1	−1	1	1	−1		R_z
A_{2u} (Σ_u^-)	1	1	−1	−1	1	1		
E_{1g} (Π_g)	2	$2 \cos \phi$	0	2	$-2 \cos \phi$	0	(xz, yz)	(R_x, R_y)
E_{1u} (Π_u)	2	$2 \cos \phi$	0	−2	$2 \cos \phi$	0	(x, y)	
E_{2g} (Δ_g)	2	$2 \cos 2\phi$	0	2	$2 \cos 2\phi$	0	$(xy, x^2 - y^2)$	
E_{2u} (Δ_u)	2	$2 \cos 2\phi$	0	−2	$-2 \cos 2\phi$	0		
⋮								

OS GRUPOS CÚBICOS

T_d, $\bar{4}3m$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$h = 24$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$	
T_1	3	0	−1	−1	1		(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	−1	1	−1	$(x, y, z), (xy, xz, yz)$	

O_h ($m3m$)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_2$	$3C_2$ ($= C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h = 48$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xy, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

O GRUPO ICOSAÉDRICO

I	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	$h = 60$	
A	1	1	1	1	1		$z^2 + y^2 + z^2$
T_1	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	−1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	−1		
G	4	−1	−1	1	0		
G	5	0	0	−1	1		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2, xy, yz, zx)$

Outras informações: P.W. Atkins, M.S. Child, e C.S.G. Phillips, *Tables for group theory*. Oxford University Press (1970).

Respostas dos Exercícios

RESPOSTAS DOS EXERCÍCIOS (A)

24.4 (a) 9,975; (b) 1.
24.5 (a) 72 K; (b) 0,95 km s^{-1}; (c) 72 K.
24.6 81 mPa.
24.7 $9{,}7 \times 10^{-7}$ m.
24.8 (a) 5×10^{10} s^{-1}; (b) 5×10^{9} s^{-1}; (c) 5×10^{3} s^{-1}.
24.9 (a) 6,7 nm; (b) 67 nm; (c) 6,7 cm.
24.10 $9{,}06 \times 10^{-3}$.
24.11 $1{,}9 \times 10^{20}$.
24.12 104 mg.
24.13 $4{,}1 \times 10^{-2}$ J m^{-2} s^{-1}.
24.14 0,056 nm^2.
24.15 17 W, 17 W.
24.16 43 g mol^{-1}.
24.17 30 h.
24.18 0,142 nm^2.
24.19 205 kPa.
24.20 (a) 130 μP; (b) 130 μP; (c) 240 μP.
24.21 (a) 5,4 mJ K^{-1} m^{-1} s^{-1}, 8,1 mW;
(b) 29 mJ K^{-1} m^{-1} s^{-1}, 44 mW.
24.22 138 μP, 390 pm.
24.23 $5{,}4 \times 10^{-3}$ J K^{-1} m^{-1} s^{-1}.
24.24 (a) 1,1 m^2 s^{-1}, $4{,}4 \times 10^{2}$ mol m^{-2} s^{-1};
(b) $1{,}1 \times 10^{-5}$ m^2 s^{-1}, $4{,}4 \times 10^{-3}$ mol m^{-2} s^{-1};
(c) $1{,}1 \times 10^{-7}$ m^2 s^{-1}, $4{,}4 \times 10^{-5}$ mol m^{-2} s^{-1}.
24.25 $7{,}63 \times 10^{-3}$ S m^2 mol^{-1}.
24.26 347 μm s^{-1}.
24.27 0,331.
24.28 13,83 mS m^2 mol^{-1}.
24.29 $4{,}01 \times 10^{-8}$ m^2 V^{-1} s^{-1}, $5{,}19 \times 10^{-8}$ m^2 V^{-1} s^{-1},
$7{,}62 \times 10^{-8}$ m^2 V^{-1} s^{-1}.
24.30 $1{,}90 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1}.
24.31 1,3 ks.
24.32 420 pm.
24.33 27 ps.
24.34 113 μm; $5{,}594 \times 10^{-5}$ m.

25.5 C: 3,0 mol L^{-1} s^{-1}, D: 1,0 mol L^{-1} s^{-1},
A: 1,0 mol L^{-1} s^{-1}, B: 2,0 mol L^{-1} s^{-1}.
25.6 v: 0,50 mol L^{-1} s^{-1}, D: 1,5 mol L^{-1} s^{-1},
A: 1,0 mol L^{-1} s^{-1}, B: 0,50 mol L^{-1} s^{-1}.
25.7 L mol^{-1} s^{-1}; (a) k[A][B]; (b) 3k[A][B].
25.8 $v = \frac{1}{2}k[A][B][C]$, L^2 mol^{-2} s^{-1}.
25.9 2.
25.10 2.
25.11 10,3 ks; (a) 499,7 Torr; (b) 480 Torr.
25.12 (a) $4{,}1 \times 10^{-3}$ L mol^{-1} s^{-1}; (b) A: 2,6 ks, B: 7,4 ks.
25.13 (a) L mol^{-1} s^{-1}, L^2 mol^{-2} s^{-1}; (b) kPa^{-1} s^{-1}, kPa^{-2} s^{-1}.
25.14 (a) 45, 95 mmol L^{-1}; (b) 1, 51 mmol L^{-1}.
25.15 124 ks.
25.16 64,9 kJ mol^{-1}, $4{,}32 \times 10^{8}$ mol L^{-1} s^{-1}.
25.17 $k_D/k_H \approx 0{,}15$.
25.19 1,9 MPa^{-1} s^{-1}.
25.20 $7{,}1 \times 10^{5}$ s^{-1}, 7,61 ns.

26.1 (b) iniciação, (3) retardação, (4) terminação
26.5 $v = k_1k_2[O_3]^2/(k_1'[O_2] + k_2[O_3])$.
26.7 0,16 a 4,0 kPa.
26.8 $d[P]/dt = (k_1/k_3[AH]^2[B])/(k_2[BH]^+ + k_3[AH])$.
26.10 1,52 mmol L^{-1} s^{-1}.
26.11 $3{,}3 \times 10^{18}$.
26.12 0,518.

27.4 $9{,}5 \times 10^{9}$ s^{-1}, $1{,}2 \times 10^{35}$ m^{-3} s^{-1}, 1,7%.
27.5 (a) 0,018, 0,30; (b) $3{,}9 \times 10^{-18}$, $6{,}0 \times 10^{-6}$.
27.6 (a) 13%, 1,2%; (b) 130%, 12%.
27.7 $1{,}7 \times 10^{-2}$ L mol^{-1} s^{-1}.
27.8 3×10^{10} L mol^{-1} s^{-1}.
27.9 (a) $6{,}61 \times 10^{6}$ m^3 mol^{-1} s^{-1}; (b) $3{,}0 \times 10^{7}$ m^3 mol^{-1} s^{-1}.
27.10 $7{,}4 \times 10^{9}$ L mol^{-1} s^{-1}; 0,14 μs.
27.11 $1{,}2 \times 10^{-3}$.
27.12 $1{,}9 \times 10^{8}$ mol L^{-1} s^{-1}.
27.13 69,7 kJ mol^{-1}, −25 J K^{-1} mol^{-1}.
27.14 +71,9 kJ mol^{-1}.
27.15 −96,6 J K^{-1} mol^{-1}.
27.16 −76 J K^{-1} mol^{-1}.
27.17 (a) −45,8 J K^{-1} mol^{-1}; (b) +5,0 kJ mol^{-1};
(c) +18,7 kJ mol^{-1}.
27.18 20,9 L^2 mol^{-2} min^{-1}.

28.5 (a) $1{,}07 \times 10^{25}$ m^{-2} s^{-1}, $1{,}4 \times 10^{18}$ m^{-2} s^{-1};
(b) $2{,}35 \times 10^{24}$ m^{-2} s^{-1}, $3{,}1 \times 10^{17}$ m^{-2} s^{-1}.
28.6 $1{,}3 \times 10^{4}$ Pa.
28.7 $3{,}4 \times 10^{5}$ s^{-1}.
28.8 12,7 m^2.

28.9 20,5 cm^3.

28.10 Adsorção química, 50 s.

28.11 $E_d = 610$ kJ mol^{-1}, $\tau_0 = 1,13 \times 10^{-13}$ s, $A = 6,15 \times 10^{12}$ s^{-1}.

28.12 (a) 0,21 kPa; (b) 22 kPa.

28.13 0,83, 0,36.

28.14 (a) 40 ps, 0,6 ps; (b) 20 Ts, 7 μs.

28.15 15 kPa.

28.16 0 sobre ouro, 1 sobre platina.

28.17 −13 kJ mol^{-1}.

28.18 650 kJ mol^{-1}; (a) $1,1 \times 10^{97}$ min; (b) $2,9 \times 10^{-6}$ min.

29.5 1,2 eV.

29.6 12 nm^{-1}.

29.7 0,24 GV m^{-1}.

29.8 138 mV.

29.9 2,8 mA cm^{-2}.

29.10 Aumenta 50 vezes.

29.11 (a) 0,17 mA cm^{-2}; (b) 0,17 mA cm^{-2}.

29.12 0,99 A m^{-2}.

29.13 0,2 μmol L^{-1}.

29.14 (a) 0,31 mA cm^{-2}; (b) 5,41 mA cm^{-2}; (c) −2,19 mA cm^{-2}.

29.15 $a(Fe^{3+})/a(Fe^{2+}) = 0,1$: 684 mA cm^{-2}; $a(Fe^{3+})/a(Fe^{2+}) = 1$: 215 mA cm^{-2}; $a(Fe^{3+})/a(Fe^{2+}) = 10$: 68 mA cm^{-2}.

29.16 108 mV.

29.17 (a) $4,9 \times 10^{15}$ cm^{-2} s^{-1}, 3,8 s^{-1}; (b) $1,6 \times 10^{16}$ cm^{-2} s^{-1}, 12 s^{-1}; (c) $3,1 \times 10^{7}$ cm^{-2} s^{-1}, $2,4 \times 10^{-8}$ s^{-1}.

29.18 (a) 33 Ω; (b) 33 GΩ.

29.21 Sim.

29.22 Não.

29.23 +1,30 V, 0,13 W.

29.24 (a) +1,23 V; (b) +1,06 V.

29.25 1,2 mm ano^{-1}.

RESPOSTAS DOS EXERCÍCIOS (B)

24.4 (a) 7,079; (b) 1.

24.5 (a) 475 m s^{-1}; (b) 40 km; (c) 0,01 s^{-1}.

24.6 $2,4 \times 10^{7}$ Pa.

24.7 $4,1 \times 10^{-7}$ m.

24.8 $9,9 \times 10^{8}$ s^{-1}.

24.9 (a) $3,7 \times 10^{-9}$ m; (b) $5,5 \times 10^{-8}$ m; (c) $4,1 \times 10^{-5}$ m.

24.10 $9,6 \times 10^{-2}$.

24.11 $1,1 \times 10^{21}$.

24.12 $4,89 \times 10^{-4}$ kg.

24.13 0,17 J m^{-2} s^{-1}.

24.14 $1,61 \times 10^{-19}$ m^2.

24.15 22 J s^{-1}.

24.16 554 g mol^{-1}.

24.17 $1,5 \times 10^{4}$ s.

24.18 $3,00 \times 10^{-19}$ m^2.

24.19 $1,00 \times 10^{5}$ Pa.

24.20 (a) $0,95 \times 10^{-5}$ kg m^{-1} s^{-1}; (b) $0,99 \times 10^{-5}$ kg m^{-1} s^{-1}; (c) $1,81 \times 10^{-5}$ kg m^{-1} s^{-1}.

24.21 (a) 0,0114 J m^{-1} s^{-1} K^{-1}, 0,017 J s^{-1}; (b) $9,0 \times 10^{-3}$ J m^{-1} s^{-1} K^{-1}, 0,014 J s^{-1}.

24.22 $52,0 \times 10^{-7}$ kg m^{-1} s^{-1}, 923 pm.

24.23 $9,0 \times 10^{-3}$ J m^{-1} s^{-1} K^{-1}.

24.24 (a) 0,107 m^2 s^{-1}, 0,87 mol m^{-2} s^{-1}; (b) $1,07 \times 10^{-5}$ m^2 s^{-1}, $8,7 \times 10^{-5}$ mol m^{-2} s^{-1}; (c) $7,13 \times 10^{-8}$ m^2 s^{-1}, $5,8 \times 10^{-7}$ mol m^{-2} s^{-1}.

24.25 4,09 mS m^2 mol^{-1}.

24.26 $4,81 \times 10^{-5}$ m^2 V^{-1} s^{-1}.

24.27 0,604.

24.28 25,96 mS m^2 mol^{-1}.

24.29 $5,74 \times 10^{-8}$ m^2 V^{-1} s^{-1}, $7,913 \times 10^{-8}$ m^2 V^{-1} s^{-1}, $8,09 \times 10^{-8}$ m^2 V^{-1} s^{-1}.

24.30 $1,09 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1}.

24.31 $4,1 \times 10^{3}$ s.

24.32 207 pm.

24.33 20 ps.

24.34 (a) 78 s; (b) 17 ms.

25.5 A: 1,0 mol L^{-1} s^{-1}, B: 3,0 mol L^{-1} s^{-1}, C: 1,0 mol L^{-1} s^{-1}, D: 2,0 mol L^{-1} s^{-1}.

25.6 velocidade: da reação, 0,33 mol L^{-1} s^{-1}, de formação de C, 0,33 mol L^{-1} s^{-1}; de formação de D, 0,66 mol L^{-1} s^{-1}; de consumo de A, 0,33 mol L^{-1} s^{-1}.

25.7 k: L^2 mol^{-2} s^{-1}; (a) $d[A]/dt = -k[A][B]^2$; (b) $d[C]/dt = k[A][B]^2$.

25.8 k: s^{-1}, $k[A][B][C]^{-1}$.

25.9 2,00.

25.10 0.

25.11 $1,80 \times 10^{6}$ s; (a) 31,5 kPa; (b) 29,0 kPa.

25.12 (a) $3,5 \times 10^{-3}$ L mol^{-1} s^{-1}; (b) A: 2,4 h; B: 0,44 h.

25.13 m^3 $molécula^{-1}$ s^{-1}, m^6 $molécula^{-2}$ s^{-1}; Pa^{-1} s^{-1}, Pa^{-2} s^{-1}.

25.14 (a) $6,5 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}; (b) 0,025 mol L^{-1}.

25.15 $1,5 \times 10^{6}$ s.

25.16 $E_a = 9,9$ kJ mol^{-1}; $A = 0,94$ L mol^{-1} s^{-1}.

25.17 (a) $k_T/k_H \approx 0,06$; (b) $k_{18}/k_{16} \approx 0,89$.

25.18 $\{(3^{n-1} - 1)/k(n-1)\}[A]_0^{(1-n)}$.

25.19 $9,9 \times 10^{-6}$ s^{-1} Pa^{-1}.

25.20 $k_r = 1,7 \times 10^{-7}$ s^{-1}, $k_f = 8,3 \times 10^{8}$ L mol^{-1} s^{-1}.

26.5 $k[N_2O_5] = k_1k_2[N_2O_5]/(k_1' + k_2)$.

26.6 $-k_1[R_2] - k_2(k_1/k_4)^{1/2}[R_2]^{3/2}$.

26.7 (a) não ocorre; (b) $1,3 \times 10^{2}$ Pa a 3×10^{4} Pa.

26.8 $(k_1k_2K_a^{1/2}/k_1')[HA]^{3/2}[B]$.

26.10 $2,57 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} s^{-1}.

27.4 $6,64 \times 10^{9}$ s^{-1}, $8,07 \times 10^{34}$ m^3 s^{-1}, 1,6%.

27.5 (a) $2,4 \times 10^{-3}$, 0,10; (b) $7,7 \times 10^{-27}$, $1,6 \times 10^{-10}$.

27.6 (a) 1,2, 1,03; (b) 7,4, 1,3.

27.7 $1,7 \times 10^{-12}$ L mol^{-1} s^{-1}.

27.8 $3{,}2 \times 10^7$ m^3 mol^{-1} s^{-1}.
27.9 (a) $1{,}97 \times 10^6$ m^3 mol^{-1} s^{-1}; (b) $2{,}4 \times 10^5$ m^3 mol^{-1} s^{-1}.
27.10 $1{,}10 \times 10^7$ m^3 mol^{-1} s^{-1}, $5{,}05 \times 10^{-8}$ s.
27.11 $2{,}22 \times 10^{-3}$.
27.12 $1{,}54 \times 10^8$ mol L^{-1} s^{-1}.
27.13 48,52 kJ mol^{-1}, −32,2 J K^{-1} mol^{-1}.
27.14 46,8 kJ mol^{-1}.
27.15 −93 J K^{-1} mol^{-1}.
27.16 −80,0 J K^{-1} mol^{-1}.
27.17 (a) −24,1 J K^{-1} mol^{-1}; (b) 27,5 kJ mol^{-1}; (c) 34,7 kJ mol^{-1}.
27.18 1,08 L^2 mol^{-2} min^{-1}.

28.5 (a) $2{,}88 \times 10^{23}$ m^{-2} s^{-1}, $5{,}75 \times 10^{17}$ m^{-2} s^{-1}; (b) $3{,}81 \times 10^{24}$ m^{-2} s^{-1}, $7{,}60 \times 10^{17}$ m^{-2} s^{-1}.
28.6 $7{,}3 \times 10^2$ Pa.
28.7 $6{,}6 \times 10^4$ s^{-1}.
28.8 18,8 m^2.
28.9 9,7 cm^3.
28.10 200 s.
28.11 3,7 kJ mol^{-1}.
28.12 (a) 0,32 kPa; (b) 3,9 kPa.
28.13 0,75, 0,25.
28.14 (a) $4{,}9 \times 10^{-11}$ s, $2{,}4 \times 10^{-12}$ s; (b) $1{,}6 \times 10^{13}$ s, 1,4 s.
28.15 6,50 kPa.
28.17 −6,40 kJ mol^{-1}.
28.18 $E_d = 2{,}85 \times 10^5$ J mol^{-1}; (a) $1{,}48 \times 10^{36}$ s; (b) $1{,}38 \times 10^{-4}$ s.

29.5 $H_{AB} = 9{,}39 \times 10^{-24}$ J; $\lambda = 1{,}53$ eV.
29.6 $1{,}4 \times 10^3$ s^{-1}.
29.7 $2{,}8 \times 10^8$ V m^{-1}.
29.8 0,37 V.
29.9 1,6 mA cm^{-2}.
29.10 8,5 mA cm^{-2}.
29.11 (a) 0,34 A cm^{-2}; (b) 0,34 A cm^{-2}.
29.12 1,3 A m^{-2}.
29.13 4×10^{-6} mol L^{-1}.
29.14 (2,5 mA cm^{-2}) $[e^{0,42E'/f}(3{,}41 \times 10^{-6}) - e^{-0,58E'/f}(3{,}55 \times 10^7)]$.
29.16 0,61 V.
29.17 Cu, H_2|H^+: $6{,}2 \times 10^{-12}$ s^{-1} cm^{-2}, $4{,}2 \times 10^{-3}$ s^{-1}; Pt|Ce^{4+}, Ce^{3+}: $2{,}54 \times 10^{14}$ s^{-1} cm^{-2}, 0,17 s^{-1}.
29.18 (a) 5,1 GΩ; (b) 10 Ω.
29.21 não.
29.22 não.
29.23 1,80 V, 0,180 W.
29.24 0,976 75 V.
29.25 1,5 mm a^{-1}.

RESPOSTAS DOS PROBLEMAS

24.2* (a) 2,8 km h^{-1}; (b) 86 km h^{-1}; (c) 86 km h^{-1}.

24.3 (a) 1,89 m; (b) 1,89 m.

24.4 9,1.

24.5* 7,3 mPa.

24.6* (a) 100 Pa; (b) 24 Pa.

24.7 (a) 2×10^{14} s^{-1}; (b) 1×10^{20} s^{-1}.

24.8* 5,3 S cm^2 mol^{-1}.

24.9* $\Lambda_m^\circ = 12,6$ mS m^2 mol^{-1}; $\kappa = 7,30$ mS m^2 mol^{-1} $M^{1/2}$; (a) 11,96 mS m^2 mol^{-1}; (b) 119,6 mS m^{-1}; (c) 172,5 Ω.

24.10 $1,36 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}.

24.11* 40 μm s^{-1}, 52 μm s^{-1}, 76 μm s^{-1}; 250 s, 190 s, 130 s; (a) 13 nm, 17 nm, 24 nm. (b) 43, 55, 81.

24.12 0,82, 0,0028.

24.13* 0,48, $7,5 \times 10^{-8}$ m^2 s^{-1} V^{-1}, 72 S cm^2 mol^{-1}.

24.14 0,278, 0,278.

24.15* (a) 12 kN mol^{-1}, $2,1 \times 10^{-20}$ N molécula^{-1};
(b) 17 kN mol^{-1}, $2,8 \times 10^{-20}$ N molécula^{-1};
(c) 25 kN mol^{-1}, $4,1 \times 10^{-20}$ N molécula^{-1}.

24.16* Li^+: 4 moléculas de água; Na^+: 1 a 2 moléculas de água.

24.17 $E_a = 9,3$ kJ mol^{-1}.

24.18* (a) ≈ 0, (b) 0,063 M.

24.19 $1,2 \times 10^{-3}$ kg m^{-1} s^{-1}.

24.20* $\Lambda_m^\circ(NaI) = 60,7$ S cm^2 mol^{-1}, $\Lambda_m^\circ(KI) = 58,9$ S cm^2 mol^{-1}, $\lambda^\circ(Na^+) - \lambda^\circ(K^+) =$ 1,8 S cm^2 mol^{-1}; as quantidades análogas em água são, respectivamente, 126,9, 150,3, e −23,4 S cm^2 mol^{-1}.

24.21 (a) 368 pm, (b) 307 pm.

24.22 830 pm.

24.23* $c^* = (2kT/m)^{1/2}$.

24.24* $c_{\text{média}} = (\pi kT/2m)^{1/2}$.

24.25 $v = 0,47 v_{\text{inicial}}$.

24.26* (a) 0,39; (b) 0,61; (c) 0,47, 0,53.

24.27 $3,02 \times 10^{-3}$, $4,9 \times 10^{-6}$.

24.28 $t'/t'' = c'u'z'/c''u''z''$.

24.30* (a) 0; (b) 0,016; (c) 0,054.

24.31 $n > 60$.

24.33 Velocidades de escape: (a) 11,2 km s^{-1}, (b) 5,0 km s^{-1}. Temperaturas/10^3 K para H_2, He e O_2, respectivamente: (a) 11,9, 23,7, 190; (b) 2,4, 4,8, 38. Proporções (Terra) para H_2, He e O_2, respectivamente: a 240 K, $3,7 \times 10^{-27}$, 4×10^{-54}, 0; a 1500 K, $1,5 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-8}$, 0. (Marte): a 240 K, $1,1 \times 10^{-5}$, $4,9 \times 10^{-11}$, 0; a 1500 K, 0,25, 0,044, $4,5 \times 10^{-14}$.

24.34* $1,6 \times 10^{16}$ m^2 s^{-1}, 0,34 J K^{-1} m^{-1} s^{-1}.

24.35* 100 Ms.

24.36* $1,7 \times 10^{-2}$ s.

25.1* 2, 59 mL mol^{-1} min^{-1}, 2,94 g.

25.2 1, $1,51 \times 10^{-5}$ s^{-1}, 9,82 mmol L^{-1}.

25.3* 1, $1,2 \times 10^{-4}$ s^{-1}.

25.4 1, $5,84 \times 10^{-3}$ s^{-1}, 1,98 min.

25.5* 97,0 kJ mol^{-1}.

25.6* 55,4%.

25.7 1, $2,8 \times 10^{-4}$ s^{-1}.

25.8 $2,37 \times 10^7$ L mol^{-1} s^{-1}.

25.9* 1, $7,2 \times 10^{-4}$ s^{-1}.

25.10* propeno: 1; HCl: 3.

25.12* velocidade $= kK_2K_1[HCl]^3[CH_3CH{=}CH_2]$.

25.13 −18 kJ mol^{-1}, +10 kJ mol^{-1}.

25.14* $1,14 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}, 16,7 kJ mol^{-1}.

25.15 desviam-se da teoria em pressões baixas.

25.16* 121,2 kJ mol^{-1}, 247,0 J K^{-1} mol^{-1}, 148,3 kJ mol^{-1}.

25.17* (a) $a = 1$, $b = \frac{1}{2}$;
(b) em unidades de $cm^{3/2}$ $mol^{-1/2}$ s^{-1}
$k(433,15\ K) = 0,077$
$k(453,15\ K) = 0,504$
$k(473,15\ K) = 2,26$
$k(493,15\ K) = 12,0$.
$E_a = 148$ kJ mol^{-1}.
$A = 5,00 \times 10^{16}$ $cm^{3/2}$ $mol^{-3/2}$ s^{-1}.

25.18 $v = k_2K^{1/2}[A_2]^{1/2}[B]$.

25.19* $[B]_\infty/[A]_\infty = k/k'$.

25.20 $kt = [1/(3A_0 - 2B_0)] \times \ln\{(2x - A_0)B_0/[A_0(3x - B_0)]$.

25.21* (a) $kt = \dfrac{2x(A_0 - x)}{A_0^2(A_0 - 2x)^2}$;

(b) $kt = \dfrac{2x}{A_0^2(A_0 - 2x)} + \dfrac{1}{A_0^2}\ln\dfrac{A_0 - 2x}{A_0 - x}$.

25.22* quando B é um intermediário reativo.

25.23 $t_{1/2}/t_{3/4} = (2^{n-1} - 1)/\{(\frac{4}{3})^{n-1} - 1\}$.

25.24 $R_1 = R_2 = R_3 = [A]_0 k_1 \times 1 - \left(\dfrac{k_1'}{k_2 + k_1' - \left(\dfrac{k_2'k_2}{k_2' + k_3}\right)}\right)$.

25.25 $v_{\text{máx}} = k(([A]_0 = [B]_0)/2)^2$ para $[B]_0 \le [A]_0$, $(x/[A]_0) \le 1$ corresponde à realidade.

25.26 2,01 min, 1 min; 0,693 min; $x = \dfrac{[B]_0 - [A]_0 f(t)}{1 - f(t)}$, $f(t) = e^{-([A]_0 - [B]_0 kt)}$.
25.27* 2720 anos.
25.28 (a) 0,642 μg; (b) 0,177 μg.
25.29* $3{,}65 \times 10^{-3}$ min^{-1}, 274 min.
25.30 $v = k[A][B]$, $k = k_1 k_2 / k_2'$.
25.31* $E_a = 105$ kJ mol^{-1}, $\Delta G = -26{,}6$ kJ mol^{-1}, $\Delta H = -34{,}3$ kJ mol^{-1}; ainda é favorável em condições pré-bióticas.
25.32* $1{,}03 \times 10^9$ L mol^{-1} s^{-1}, 13,9 kJ mol^{-1}.
25.33 (a) $1{,}1 \times 10^{-16}$ mol L^{-1} s^{-1}; (b) $2{,}2 \times 10^{11}$ kg ou 220 Tg.
25.34* $k_1 = 3{,}82 \times 10^6$ L mol^{-1} s^{-1}; $k_2 = 5{,}1 \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}; $k_3 = 4{,}17 \times 10^6$ L mol^{-1} s^{-1}.
25.35* 9×10^{-10} mol L^{-1} s^{-1}, 3×10^5 s.

26.2 $5{,}0 \times 10^7$ L mol^{-1} s^{-1}.
26.4* (a) Nos dois casos, X = H e X = Cl, o ajuste dos dados por uma equação de segunda ordem é melhor do que o ajuste dos dados por uma equação de primeira ordem. Isto fica evidenciado pela comparação entre os coeficientes de correlação e os desvios padrões dos coeficientes angulares e das ordenadas na origem (dos coeficientes lineares).
(b) velocidade $= -k_2 k_1 [(ClRh(CO)_2)_2][ArHgCl]^2/[HgCl_2]$.
26.5 Sim, quando $k_1[O_2]/\{(k_1 + k_3)[O_2] + k_6[M]\} > 1$.
26.6* Quando a etapa (b) é a determinante da velocidade e a etapa (a) é um equilíbrio rápido, de modo que [I] está em estado permanente.
26.7* $1{,}9 \times 10^{20}$ s^{-1}, $3{,}1 \times 10^{-4}$ einstein s^{-1}.
26.8 $5{,}1 \times 10^6$ L mol^{-1} s^{-1}.
26.9* $k_q = 1{,}98 \times 10^9$ L mol^{-1} s^{-1}.
26.10* 3,52 nm.
26.12 $$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_b\left(\frac{k_a}{2k_d}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2}.$$
$$\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = -k_b\left(\frac{k_a}{2k_d}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2}.$$
26.13* $\delta M = M\{kt[A]_0(1 + kt[A]_0)\}^{1/2}$.
26.14 (a) $M(1 + 4p + p^2)/(1 - p^2)$;
(b) $(6\langle n\rangle^2 - 6\langle n\rangle + 1)\langle n\rangle$.
26.15* $\langle n\rangle = v = k[\cdot M][I]^{1/2}$
26.16 $\langle n\rangle = (1 + 2kt[A]_0)^{1/2}$.
26.17* $([A]_0 + [P]_0)^2 kt_{máx} = \frac{1}{2} - p - \ln 2p$.
26.18 $([A]_0 + [P]_0)^2 kt_{máx} = (2 - p)/2p + \ln(2/p)$.
26.19* $[X] = k_c/k_b$, $[Y] = k_a[A]/k_b$.
26.21 $[B] = (I_a/k)^{1/2} \propto [A]^{1/2}$.
26.22* $$\frac{d[A]}{dt} = -I - k_2\left(\frac{I}{k_3}\right)^{1/2}[A].$$
26.24* $f = k_2 k_4[CO]/\{k_2[CO] + k_3[M]\}$.
26.25 $N(t) = N_0 e^{(b-d)t}$; os dados se ajustam com $R^2 = 0{,}983$.
26.26 $d[P]/dt = \{k_b[E]_0[S] + (k_a' k_b'/k_a)[E]_0[P]\}/\{K_M + [S] + (k_b' k_a)[P]$. Para [S] grande: $d[P]/dt = k_b[E]_0$; Para [S] pequena: $d[P]/dt = k_a'[E]_0[P]/(k_P + [P])$, onde $k_P = (k_a' + k_b)/k_b'$.
26.27* 0,010 mol L^{-1}.
26.28 $$\frac{v}{[S]_0} = \frac{v_{máx}}{K_M} - \frac{v}{K_M}.$$
26.29* (b) pH = 7,0.
26.30* Não é competitiva.
26.31* A etapa 1 é autocatalítica. $a/r < S_0$: a infecção se espalha; $a/r > S_0$: a infecção desaparece.
26.32 $5{,}9 \times 10^{-13}$ mol L^{-1} s^{-1}.
26.33* (a) Iniciação, propagação, propagação, terminação, iniciação; (b) $d[NO]/dt = -2k_b(k_{-d}/k_d)^{1/2}[O_2]^{1/2}[NO]$;
(c) $E_{a,ef} = E_b + \frac{1}{2}E_{-d} - \frac{1}{2}E_d$;
(d) $E_{a,ef} = 381$ kJ mol^{-1}, coerente com os valores mais altos encontrados;
(e) $d[NO]/dt = -2k_b(k_a/2k_d[M])^{1/2}[NO]^2$;
(f) $d[NO]/dt = -2k_b(k_e/2k_d[M])^{1/2}[O]^{1/2}[NO]^{3/2}$, onde k_e é a constante de velocidade da reação $NO + O_2 \rightarrow O + NO_2$;
$E_{a,ef} = 253$ kJ mol^{-1}, compatível com os valores mais baixos encontrados.

27.1 (a) 0,044 nm^2; (b) 0,15.
27.2* 0,007, 0,0040 nm^2.
27.3 $1{,}7 \times 10^{11}$ L mol^{-1} s^{-1}, 3,6 ns.
27.4* +83,8 kJ mol^{-1}, +19,1 J K^{-1} mol^{-1}, 85,9 kJ mol^{-1}, +79,0 kJ mol^{-1}.
27.5* 2–.
27.6 0,658 L mol^{-1} min^{-1}.
27.8* Complexo de dois íons univalentes com o mesmo sinal.
27.9* $k = k_1$, $k' = k_2\left(\dfrac{k_1}{k_2}\right)^{1/2}$;
(b) $D(FO—F) \approx E_{a1} = 160{,}9$ kJ mol^{-1}, $D(O—F) = 224{,}4$ kJ mol^{-1}, $E_{a2} = 60$ kJ mol^{-1}.
27.10 −148 J K^{-1} mol^{-1}, 60,44 kJ mol^{-1}, 62,9 kJ mol^{-1}, 104,8 kJ mol^{-1}, respectivamente.
27.11* Na reação direta, ln k ajusta-se à equação de Arrhenius com $A = 3{,}12 \times 10^{14}$ L mol^{-1} s^{-1}, $E_a = 193$ kJ mol^{-1}, $R = 0{,}999\,76$; na reação inversa, ln k' ajusta-se com $A' = 7{,}29 \times 10^{11}$ L mol^{-1} s^{-1}, $E_a' = 175$ kJ mol^{-1}, $R = 0{,}998\,48$.
27.12 (b) $A = 1{,}223 \times 10^{11}$ L mol^{-1} s^{-1}; $E_a = 73{,}8$ kJ mol^{-1};
(c) a = 0,413, b = −0,192, c = $1{,}39 \times 10^{-3}$ K^{-1}.
27.15* $P = 5{,}2 \times 10^{-6}$.
27.16 $\log v \propto I^{1/2}$.
27.17* (a) $2{,}7 \times 10^{-15}$ m^2 s^{-1}; (b) $1{,}1 \times 10^{-14}$ m^2 s^{-1}.
27.18 2×10^{-13} m^2 s^{-1} se $\nu^\ddagger = \nu$; 9×10^{-13} m^2 s^{-1} se $\nu^\ddagger = \frac{1}{2}\nu$.
27.20 5.
27.21* k_2 (átomos)/k_2 (moléculas) $\approx 3 \times 10^7$.
27.22 $1{,}6 \times 10^{-3}$, $1{,}8 \times 10^{-3}$.
27.23* $6{,}23 \times 10^9$ L mol^{-1} s^{-1}, 0,37 nm.

27.34 $k_1 = 3{,}82 \times 10^6$ L mol^{-1} s^{-1}, $k_2 = 5{,}1 \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}, $k_3 = 4{,}17 \times 10^6$ L mol^{-1} s^{-1}, $k_2/k_1 = 0{,}13$.

28.1• $Z_w = 2{,}69 \times 10^{23}$ cm^{-2} s^{-1} a 100 kPa,
$Z_w = 2{,}69 \times 10^{18}$ cm^{-2} s^{-1} a 1,000 Pa,
$Z_{\text{átomo}} = 2{,}0 \times 10^8$ s^{-1} a 100 kPa,
$Z_{\text{átomo}} = 2{,}0 \times 10^3$ s^{-1} a 1,000 Pa.

28.2 (a) $1{,}61 \times 10^{15}$ cm^{-2};
(b) $1{,}14 \times 10^{15}$ cm^{-2};
(c) $1{,}86 \times 10^{15}$ cm^{-2}.

28.3• 0,37 Torr^{-1}.

28.4 (a) 164, 13,1 cm^3; (b) 264, 12,5 cm^3.

28.5• 1,4 mL, 5,9 m^2.

28.6 2,4, 0,16.

28.7 0,02 Torr s^{-1}.

28.8• (a) $v = gkT/p$; (b) $R = 0{,}959$ para a equação linear que conduz a $g = 1{,}0 \times 10^{21}$ m^{-3} s^{-1}. Vê-se que $z(t)$ não é linear; $z(t) = a(e^{bt} - 1)$, com $a = 5{,}71$ cm, $b = 0{,}35$ s^{-1}, $R = 0{,}994$.

28.9 $K = 0{,}138$ mg g^{-1}, $n = 0{,}58$, é necessário conhecer o número de moles correspondentes ao recobrimento completo por uma monocamada.

28.10• −20,1 kJ mol^{-1}, −63,6 kJ mol^{-1}.

28.11 $n = 5{,}78$ mol kg^{-1}, $K = 7{,}02$ Pa^{-1}.

28.12 A análise das regressões leva aos seguintes coeficientes de correlação: R(Langmuir) = 0,973; R(Freundlich) = 0,999 94; R(Temkin) = 0,9590. O ajuste pela isoterma de Freundlich é o melhor.

28.13• $X_{\text{máx}} = 0{,}380$, área superficial específica do carbono = 922 m^2 mol^{-1}.

28.14• $U \propto C_6/R^3$, 294 pm.

28.17 $d\mu' = (RTV_\infty/\sigma)\, d\ln(1 - \theta)$.

28.18 A isoterma BET é melhor; 75,4 cm^3, 3,98.

28.19• 40,4.

28.20• (a) Os valores de R vão de 0,975 até 0,998; o ajuste é bom em todas as temperaturas.
(b) $k_a = 3{,}68 \times 10^{-3}$, $k_b = 2{,}62 \times 10^{-5}$ ppm^{-1}, $\Delta_{ad}H = -8{,}67$ kJ mol^{-1}, $\Delta_b H = -15{,}7$ kJ mol^{-1}.

28.21• (a) $k = 0{,}2289$ e $n = 0{,}6180$; $R = 0{,}9995$.
(c) $k = 0{,}5227$, $n = 0{,}7273$; $R = 0{,}996$.

28.22 (a) $K(g_R L^{-1})^{-1}$, $K_F[(mg)^{(1-1/n)} g_R^{-1} L^{-1/n}]$, $K_L[\text{mg L}^{-1})^{-1}]$, $M(\text{mg } g_R^{-1})$;
(b) R(linear) = 0,9612, R(Freundlich) = 0,9682, R(Langmuir) = 0,9690; com base somente nos ajustes, as isotermas são igualmente satisfatórias, embora não de boa qualidade. A isoterma de Langmuir pode ser eliminada, pois dá um valor negativo para KL; o ajuste através da isoterma de Freundlich tem um desvio-padrão muito grande. Logo, a isoterma linear parece ser a melhor, mas a de Freundlich é preferida para este tipo de sistema.
(c) $q_{\text{borracha}}/q_{\text{carvão}} = 0{,}164 c_{eq}^{-0{,}46}$; logo, muito pior.

29.1• $5{,}68 \times 10^8$ L mol^{-1} s^{-1}.

29.2• 0,38, 0,78 mA cm^{-2}.

29.3 $a(Sn^{2+}) \approx 2{,}2a(Pb^{2+})$.

29.4• 0,25 mm.

29.5• 87 mA.

29.7• (a) $E_0 = -0{,}618$ V, η/mV = −84, −109, −134, −194;
(b) j_c/(μA cm^{-2}) = 0,0324, 0,0469, 0,0663, 0,154;
(c) $j_0 = 0{,}009\,97$ μA cm^{-2}, $\alpha = 0{,}363$; ajuste muito bom, $R = 0{,}999\,94$.

29.9 0,50, 0,150 A m^{-2}, −0,038 A m.

29.10• (a) Não existe região linear; a equação de Tafel não pode ser usada para calcular j_0 e α.

29.12 $j_0 = 2{,}00 \times 10^{-5}$ mA m^{-2}, $\alpha = 0{,}498$; $R = 0{,}9990$. Não há desvios significativos.

29.14 (c) $k_{11} = \kappa_{11}\nu_{11} \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger G_{11}}{RT}\right)$, $k_{22} = \kappa_{22}\nu_{22} \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger G_{22}}{RT}\right)$;
(d) $k_{12} = \kappa_{12}\nu_{12} \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger G}{RT}\right)$
$\approx \kappa_{12}\nu_{12} \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger G_{11} - \Delta^\ddagger G_{22} - \Delta_r G_{12}^\ominus}{2RT}\right)$;
(e) $k_{12} = (k_{11}k_{22}K)^{1/2}$.

29.15• 7,2 μA.

29.17 $j/j_L = 1 - \exp(F\eta_c/RT)$.

29.18• 2,3 eV.

29.19 Sim, 13,4 nm^{-1}.

29.21 (a) todos, (b) todos.

29.22 6 μA.

29.23• 0,28 mg cm^{-2} d^{-1}.

RESPOSTAS DAS QUESTÕES DOS BOXES

24.1.1 0,25 J cm^{-3}.

26.1.1 (c) 0,0123% de O_3.

27.2.1 Átomos de Rb atingem o lado do CH_3I que contém o I.

28.1.1 (a) −0,11; (b) −0,51.

ÍNDICE

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

X

Z